

HIDROFORMILACIÓN HOMOGÉNEA DE ESTRAGOL EMPLEANDO COMPLEJOS DE RUTENIO(II) CON LIGANDOS TRIFENILFOSFINA Y AMINOPYRIDINA

HOMOGENEOUS HYDROFORMYLATION OF ESTRAGOLE USING RUTHENIUM(II) COMPLEX WITH TRIPHENYLPHOSPHINE AND AMINOPYRIDINE LIGANDS

Alberto Bolaños Rivera, Alberto Aragón-Muriel

Departamento de Química, Universidad del Valle, Cali Colombia. alberto.bolanos@correounivalle.edu.co

Recibido: Agosto 10 de 2013

Aceptado: Agosto 26 de 2013

*Correspondencia del autor . Departamento de Química, Universidad del Valle, Calle 13 No 100-00, Cali, Colombia.

Correo electrónico: alberto.bolanos@correounivalle.edu.co

RESUMEN

Tres complejos de Ru(II) con ligandos trifenilfosfina y 2, 3 y 4-aminopiridina fueron sintetizados. Los patrones de difracción de rayos X en polvo (DRX) demuestran que los compuestos presentan estructura cristalina. La actividad catalítica de los complejos sintetizados fue evaluada en la hidroformilación de estragol en fase homogénea empleando diferentes condiciones de reacción como temperatura, presión (H_2/CO) y relación catalizador:sustrato. Los productos de hidroformilación se cuantificaron empleando cromatografía de gases acoplado a masas, permitiendo verificar los aldehídos mediante sus fragmentaciones características. Se encontró que el complejo con 2-aminopiridina es quimioselectivo al producto de isomerización en la mayoría de las condiciones, mientras que los complejos con 3-aminopiridina y con 4-aminopiridina son regioselectivos a los productos 3-(4-metoxifenil)-2-metilpropanal y 4-(4-metoxifenil)butanal, cuando se emplea una presión de 60 bar. También se determinó que los catalizadores sintetizados con 2 y 4-aminopiridina son más activos (conversión >95%) cuando la reacción se lleva a cabo en 24 h, 40 bar, 100 °C y relación 1:500.

Palabras clave: hidroformilación, rutenio(II), aminopiridina, trifenilfosfina, estragol.

ABSTRACT:

Three complexes of Ru (II) with triphenylphosphine and 2, 3 and 4-aminopyridine ligands were synthesized. X-ray diffraction patterns (XRD) in powder show that the compounds exhibit crystalline structure. The catalytic activity of the complexes was evaluated in the hydroformylation of estragole in homogeneous phase using different reaction conditions such as temperature, pressure (H_2/CO) and ratio of catalyst:substrate. The hydroformylation products were quantified using gas chromatography coupled to mass, allowing verification of aldehydes by their characteristics fragmentation. We found that the complex with 2-aminopyridine is chemoselective to the isomerization product in most conditions, while the complexes with 3-aminopyridine and 4-aminopyridine are regioselective to the products 3-(4-methoxyphenyl)-2-methylpropanal and 4-(4-methoxyphenyl) butanal, when using a pressure of 60 bar. Also found that the catalysts synthesized with 2 and 4-aminopyridine are most active (conversion >95%) when the reaction is carried out at 24 h, 40 bar, 100 °C and 1:500 ratio.

Keywords: hydroformylation, ruthenium(II), aminopyridine, triphenylphosphine, estragole

INTRODUCCIÓN:

Las reacciones de hidroformilación han sido ampliamente estudiadas dado que un gran número de moléculas orgánicas con interés sintético e industrial pueden ser obtenidas a partir de olefinas, incluyendo plastificantes, detergentes y fragancias. En este contexto, se resalta la actividad catalítica de varios complejos con metales del bloque d (1-3). El sustrato que más ha sido utilizado para evaluar los diferentes catalizadores en la reacción de hidroformilación es el estireno (4), y en general los vinilos aromáticos. Sin embargo, la hidroformilación de alil arenos es de considerable interés ya que los productos obtenidos a partir de eugenol, safrol, estragol y sus isómeros, son aldehídos con un gran número de aplicaciones en la industria farmacéutica, de saborizantes y perfumería (5-7).

La mayoría de catalizadores usados para la hidroformilación de alil bencenos son complejos de rodio coordinados a ligandos fosfina o fosfito (8). Estos catalizadores han demostrado ser muy eficientes, pero han presentado desventajas como su dificultad de síntesis y almacenamiento debido a la presencia de especies sensibles al aire como las fosfinas y otros ligandos basados en grupos P-donores, además, requieren precursores de rodio que poseen costos elevados, por lo que se hace necesario la búsqueda de nuevas alternativas.

Estudios con complejos que utilizan metales de transición y ligandos N-heterocíclicos han mostrado mayor estabilidad del catalizador, incluso a la exposición del oxígeno del aire, ya que el enlace donador-aceptor formado por átomos de nitrógeno, es en general muy fuerte,

impidiendo así la descomposición de la especie activa (9-11). Otros trabajos han presentado la síntesis y actividad catalítica de complejos de rutenio con este tipo de ligandos (12, 13), lo cual tiene como ventaja el empleo de precursores más económicos. Continuado con estudios similares a los reportados por nuestro grupo de investigación (14-16), en este trabajo se muestra la síntesis de tres complejos de rutenio (II) coordinados a ligandos aminopiridina (n-ampy) con la presencia de trifenilfosfina (PPh_3) (figura 1), probando posteriormente su actividad catalítica en la hidroformilación de estragol (4-alilanol) en fase homogénea.

MATERIALES Y MÉTODOS

Todos los solventes fueron obtenidos en Sigma-Aldrich y fueron usados sin previa purificación. El precursor $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ fue sintetizado según la literatura (14), utilizando PPh_3 recristalizada y $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ de la marca Sigma-Aldrich. Los espectros de FTIR se tomaron en un espectrofotómetro con transformada de Fourier Shimadzu FTIR-8400 utilizando KBr como dispersante y fueron registrados en el rango $4000\text{-}250\text{ cm}^{-1}$. Los análisis elementales de carbono, hidrógeno y nitrógeno se llevaron a cabo en un CHN Analyzer Thermo FLASH-HEA 1112 series. Los patrones de difracción de rayos X en polvo se obtuvieron con un difractorómetro PANalytical X'Pert PRO con una fuente de radiación Cu-K α y un ajuste de 45 kV y 40 mA. El rango del barrido utilizado fue $2\theta = 5\text{-}90^\circ$ a $0,02^\circ \cdot \text{s}^{-1}$ con una rendija de divergencia de $0,25^\circ$, rendija soller de 0.04, rendija anti-dispersión de $0,76\text{ mm}$ y un filtro de Ni. Todas las medidas se

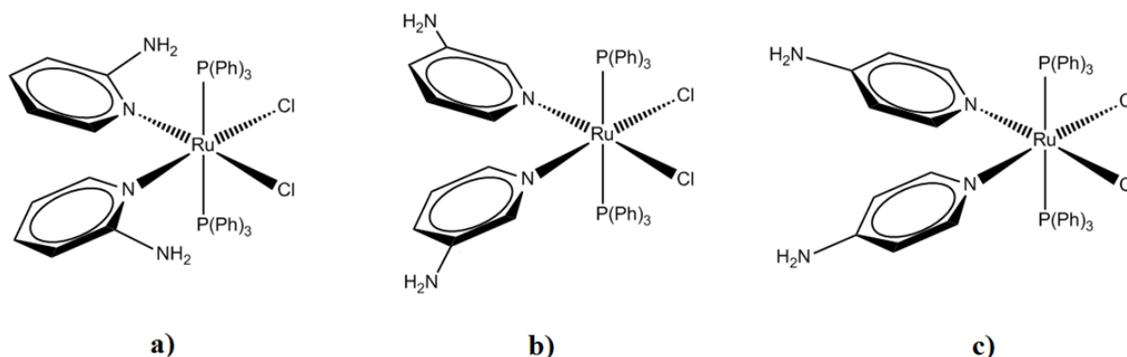


Figura 1. Complejos estudiados en la hidroformilación de estragol: a) $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3(2\text{-ampy})_2]$, b) $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3(3\text{-ampy})_2]$, c) $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3(4\text{-ampy})_2]$

realizaron a temperatura ambiente y los difractogramas fueron procesados usando el software X'Pert Data Collector. Las reacciones catalíticas fueron realizadas en un reactor Parr de 125 cc manteniendo la presión y temperatura deseada, usando tolueno como solvente. Los cromatogramas que permitieron llevar a cabo el análisis cuantitativo para las mezclas de reacción, fueron obtenidos mediante un cromatógrafo de gases Hewlett Packard 6890 con detector de ionización de llama. Las condiciones de inyección fueron: temperatura del inyector a 250 °C, detector FID a 320 °C con rampa de temperatura iniciando a 130 °C, con incremento de 10 °C/min hasta 200 °C (1 min) y finalmente a velocidad de 20 °C/min hasta llegar a 280 °C (1 min). Helio fue empleado como gas de arrastre (fase móvil) con una presión de 12.1 Psi, un flujo de 3.0 mL/min y en columna HP-5 de 30 m, 5% Fenilmetilsiloxano. Las condiciones para las reacciones de hidroformilación fueron 0.01 mmol catalizador, 5.0 mmol de olefina, rango de temperaturas entre 80 – 100 °C, presión máxima de gases de 60 bar. Los productos de hidroformilación del estragol fueron identificados mediante un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas GCMS-QP2010 SHIMADZU, técnica de ionización por impacto electrónico (EI) a 70 eV. En las reacciones de hidroformilación de estragol, el producto mayoritario formado fue el trans-anetol (producto de isomerización) y en menor proporción los aldehídos lineal y ramificado (figura 2).

Síntesis del complejo $[Ru(2\text{-aminopiridina})_2(\text{trifenilfosfina})_2]Cl_2$ **1**

La síntesis de este compuesto se llevó a cabo siguiendo el procedimiento reportado en la literatura,¹⁵ empleando acetato de etilo como disolvente. El sólido dorado fue filtrado, lavado y recristalizado en una mezcla de acetato de etilo y hexano, y luego fue secado al vacío y lavado con éter etílico. El complejo se obtuvo con un rendimiento del 84%, siendo estable al aire. Análisis elemental: calculado (C=62.44%, H=4.78%, N=6.33%); obtenido: (C=61.45%, H=4.72, N=6.29%). FTIR (KBr, cm^{-1}): 3415 ($\nu(N-H)$), 3197 ($\nu(C-H)$ –

ampy), 3053 ($\nu(C-H)$ – PPh_3), 1606 ($\delta(N-H)$), 1535 ($\nu(C=C)$ – ampy), 1482 y 1433 ($\nu(C=C)$ – PPh_3), 1317 y 1291 ($\nu(C-N)$), 746 y 697 ($\pi(C-H)$ - Monosustitución), 524 ($\nu(P-C)$), 502 y 458 ($\delta(C-P-C)$), 325 ($\nu(Ru-P)$), 304 y 280 ($\nu(Ru-Cl)$), 248 y 234 ($\nu(Ru-(N-het)_2$)). DRX en polvo [espaciamientos- $d/\text{Å}$ (I/I°)]- 17.09 (18), 15.90 (51), 11.47 (25), 10.76 (51), 9.68 (100), 9.24 (17), 8.56 (30), 7.94 (57), 7.77 (68), 7.34 (15), 6.51 (12), 6.26 (16), 5.63 (14), 5.38 (23), 5.19 (5), 5.03 (21), 4.88 (21), 4.79 (14), 4.59 (12), 4.24 (13), 3.96 (15), 3.80 (15), 3.56 (5), 3.44 (10), 3.26 (3), 3.13 (5), 2.99 (3), 2.82 (5), 2.60 (4), 2.37 (5).

Síntesis del complejo $[Ru(3\text{-aminopiridina})_2(\text{trifenilfosfina})_2]Cl_2$ **2**

El procedimiento de síntesis fue similar que en 1. El complejo violeta oscuro se obtuvo con un rendimiento del 75%, siendo estable al aire. Análisis elemental: calculado (C=62.44%, H=4.78%, N=6.33%); obtenido: (C=60.46%, H=4.73, N=6.22%). FTIR (KBr, cm^{-1}): 3456 y 3323 ($\nu(N-H)$), 3209 ($\nu(C-H)$ – ampy), 3058 ($\nu(C-H)$ – PPh_3), 1617 ($\delta(N-H)$), 1578 ($\nu(C=C)$ – ampy), 1483 y 1433 ($\nu(C=C)$ – PPh_3), 1300 y 1262 ($\nu(C-N)$), 746 y 695 ($\pi(C-H)$ - Monosustitución), 518 ($\nu(P-C)$), 500 y 454 ($\delta(C-P-C)$), 325 ($\nu(Ru-P)$), 303 y 284 ($\nu(Ru-Cl)$), 247 y 237 ($\nu(Ru-(N-het)_2$)). DRX en polvo [espaciamientos- $d/\text{Å}$ (I/I°)]- 16.05 (94), 10.12 (37), 8.91 (20), 7.67 (100), 7.18 (82), 6.56 (16), 5.59 (4), 5.27 (34), 4.76 (16), 4.25 (12), 4.09 (20), 3.94 (29), 3.58 (3), 3.44 (23), 3.25 (5), 2.64 (8), 2.45 (10), 2.28 (7), 2.11 (5).

Síntesis del complejo $[Ru(4\text{-aminopiridina})_2(\text{trifenilfosfina})_2]Cl_2$ **3**

El procedimiento de síntesis fue similar que en 1. El complejo verde oscuro se obtuvo con un rendimiento del 82%, siendo estable al aire. Análisis elemental: calculado (C=62.44%, H=4.78%, N=6.33%); obtenido: (C=61.27%, H=4.76, N=6.30%). FTIR (KBr, cm^{-1}): 3450 y 3333 ($\nu(N-H)$), 3211 ($\nu(C-H)$ – ampy), 3056 ($\nu(C-H)$ – PPh_3), 1625 ($\delta(N-H)$), 1509 ($\nu(C=C)$

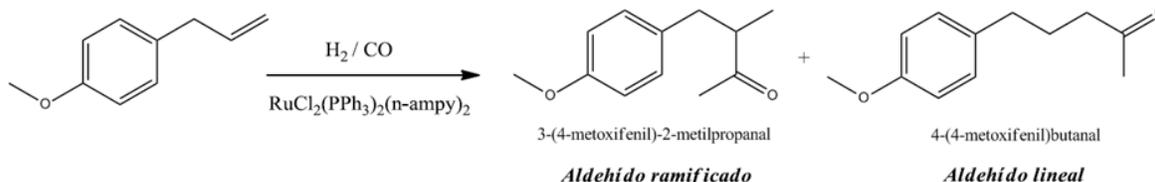


Figura 2. Aldehídos principales en la hidroformilación de estragol

– ampy), 1481 y 1432 ($\nu(\text{C}=\text{C}) - \text{PPh}_3$), 1337 y 1276 ($\nu(\text{C}-\text{N})$), 745 y 697 ($\omega(\text{C}-\text{H})$ - Monosustitución), 517 ($\nu(\text{P}-\text{C})$), 500 y 453 ($\delta(\text{C}-\text{P}-\text{C})$), 326 ($\nu(\text{Ru}-\text{P})$), 303 y 278 ($\nu(\text{Ru}-\text{Cl})$), 247 y 236 ($\nu(\text{Ru}-(\text{N-het})_2$). DRX en polvo [espaciamientos- $d/\text{\AA}$ (I/I°)]- 15.37 (8), 13.70 (10), 11.63 (21), 9.93 (100), 9.58 (58), 8.97 (37), 8.66 (51), 7.66 (34), 7.37 (33), 6.61 (15), 6.51 (19), 5.92 (7), 5.29 (28), 4.97 (11), 4.80 (17), 4.64 (19), 4.10 (37), 3.86 (29), 3.68 (10), 3.61 (8), 3.55 (14), 3.30 (13), 3.22 (8).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La síntesis de los complejos **1** - **3** se realizó siguiendo un procedimiento conforme al reportado por Bolaños y colaboradores para la obtención de compuestos de rutenio (II) con ligandos trifenilfosfina y aminopiridinas (15). El análisis elemental indica que hay aproximadamente un átomo de rutenio por cada dos ligandos N-heterocíclico y dos ligandos trifenilfosfina en la estructura de los complejos. Los patrones de difracción de rayos X polvo (figura 3) verifican que los compuestos tienen una estructura cristalina. Los difractogramas muestran similitud en los espaciamientos- d e intensidades de los picos sobre todo para los complejos **1** y **3** en donde los grupos amino del anillo piridínico se encuentran en posición orto y para respectivamente, atribuyendo este patrón característico para compuestos de comportamiento similar.

Espectroscopia IR

Se han reportado bandas características en espectros infrarrojo de compuestos análogos (15,16), por lo que se logran identificar de manera satisfactoria las bandas correspondientes a la vibración de tensión del C-H de los anillos de PPh_3 , las bandas generadas por la vibración de tensión del enlace $-\text{C}=\text{C}-$ de los fenilos y ligandos

N-heterocíclicos, las bandas que verifican la existencia de la monosustitución del anillo aromático, la banda a 523 cm^{-1} debida a la vibración de tensión del enlace P-C, y otra banda cercana a 500 cm^{-1} provocada por la deformación del enlace C-P-C', donde los carbonos corresponden a dos fenilos diferentes. Una banda característica en estos complejos, es la asignada a la vibración de tensión del enlace C-N, la cual aparece como doblete entre $1340-1250 \text{ cm}^{-1}$ debido al carácter de doble enlace que presenta el enlace C-N cuando está conjugado. En la determinación de las posiciones de los ligandos en la esfera de coordinación del metal, se hace necesaria la identificación de las bandas correspondientes a las vibraciones de tensión del enlace M-L, las cuales se observan en un rango de bajas frecuencias en la región fundamental ($400 - 200 \text{ cm}^{-1}$). Para los complejos sintetizados, se observan las bandas correspondientes a las reportadas para complejos análogos del tipo $\text{RuCl}_2\text{X}_2\text{Y}_2$, verificando sus configuraciones cis-dicloro y trans-bis(trifenilfosfina) (15).

Hidroformilación de estragol

Se tomaron temperaturas de 80, 90 y $100 \text{ }^\circ\text{C}$, presiones de referencia de CO/H_2 (1:1) de 20, 40 y 60 bar, en tiempos de reacción de 0 hasta 72 horas. Teniendo en cuenta las condiciones moderadas de reacción, cada una se llevó en un tiempo de 24 h, donde las conversiones de los primeros ensayos ya superaban el 90%. La identificación de los productos de hidroformilación del estragol se realizó por espectrometría de gases acoplado a masas (GC-MS). Los productos coinciden con las fragmentaciones esperadas (figura 4).

El aldehído 3-(4-metoxifenil)-2-metilpropanal, con ion molecular $m/z = 178$ presenta las siguientes fragmentaciones: $m/z = 135$ que se debe a la pérdida del propa-

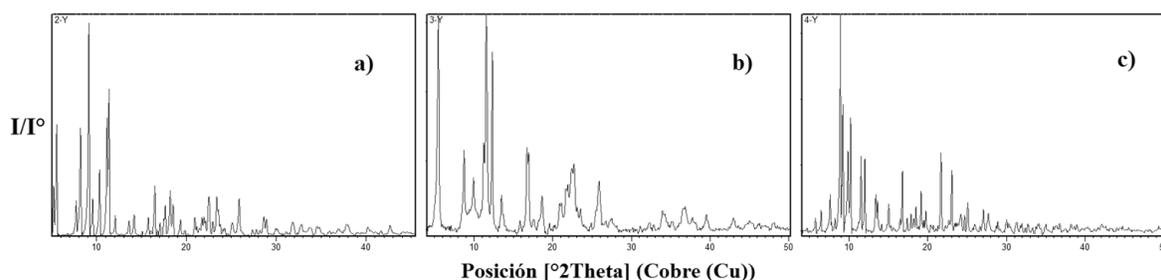


Figura 3. Patrones de difracción de rayos X para los compuestos a) $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3(2\text{-ampy})_2]$, b) $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3(3\text{-ampy})_2]$, c) $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3(4\text{-ampy})_2]$

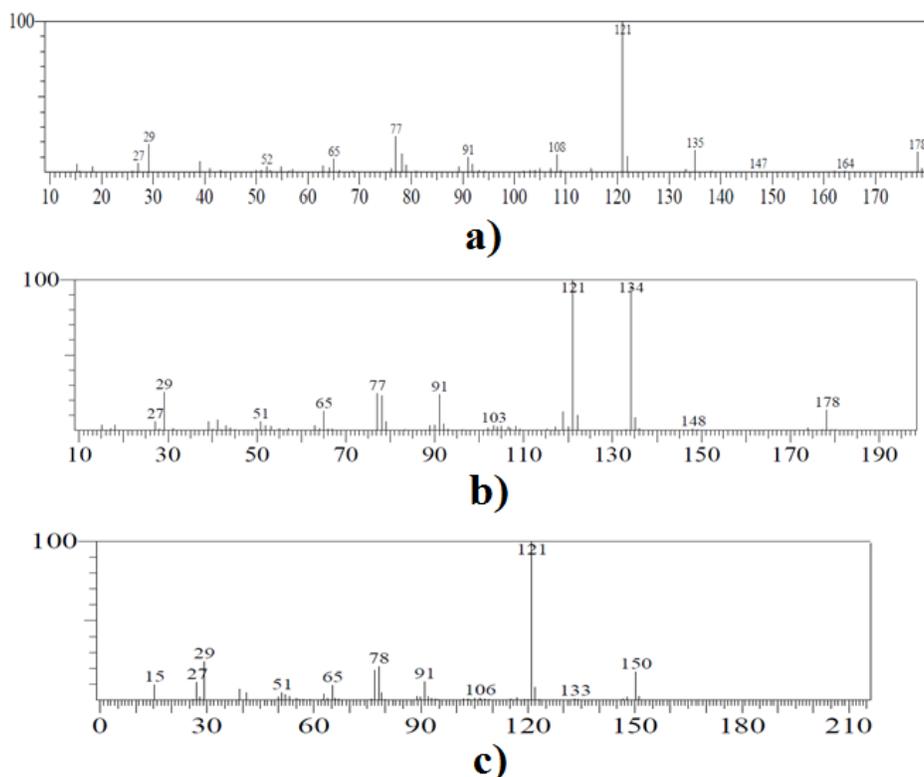


Figura 4. Espectro de masas de a) 3-(4-metoxifenil)-2-metilpropanal (aldehído ramificado); b) 4-(4-metoxifenil)butanal (aldehído lineal); c) *p*-propilanisol (producto de hidrogenación)

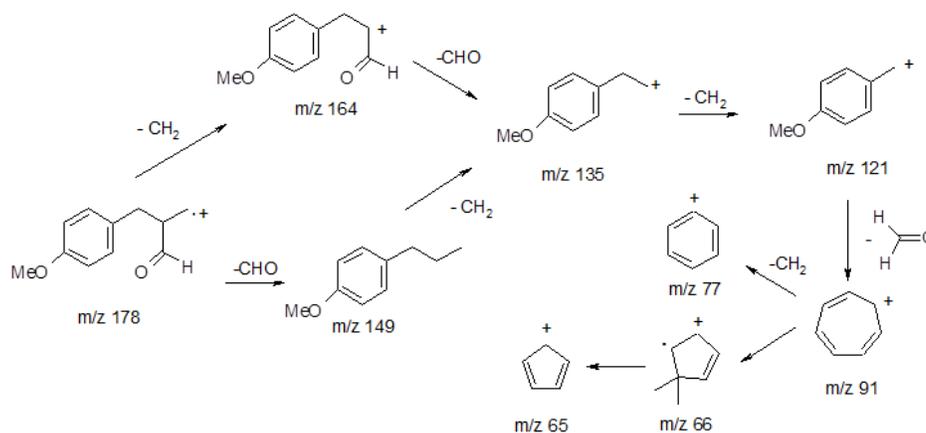


Figura 5. Fragmentación del aldehído 3-(4-metoxifenil)-2-metilpropanal

naldehído, donde se puede llegar por dos rutas; la fragmentación más importante es la detectada para $m/z = 121$ (pico base) ya que identifica la especie más estable; las siguientes fragmentaciones que sufre la especie, se pueden observar en la figura 5.

El aldehído lineal 4-(4-metoxifenil)butanal, con ión molecular $m/z = 178$ presenta las siguientes fragmentaciones: $m/z = 135$ (pico base) que se debe a la pérdida

del propanaldehído, donde se puede llegar por una única vía, lo cual certifica que se trata del aldehído lineal y no el ramificado, que como se mencionó anteriormente tiene dos rutas alternativas para llegar a la especie con $m/z = 135$; la otra fragmentación importante es la detectada para $m/z = 121$ (señal muy intensa) ya que identifica al ion 4-metoxifenilmetilo, especie estable; las siguientes fragmentaciones que sufre la especie, se pueden observar en la figura 6.

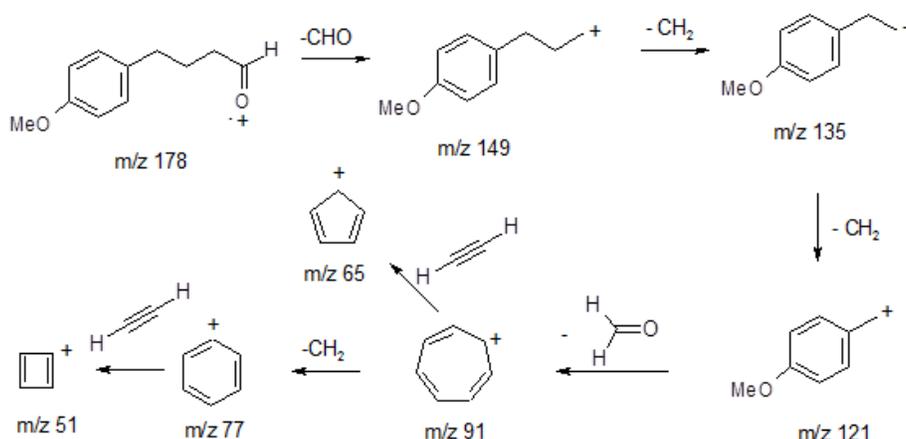


Figura 6. Fragmentación del aldehído 4-(4-metoxifenil)butanal

Por otra parte, el producto de hidrogenación *p*-propilanol fue identificado con ión molecular $m/z = 150$, presentando las siguientes fragmentaciones: $m/z = 135$ que se debe a la pérdida del metilo; la fragmentación más importante es la detectada para $m/z = 121$ (pico base) ya que identifica la especie más estable; las siguientes fragmentaciones que sufre la especie, se pueden observar en la figura 7.

La influencia de la presión, la temperatura y la relación catalizador:sustrato fue estudiada en la determinación de la actividad catalítica de los complejos sintetizados para la hidroformilación de estragol en fase homogénea (figura 8). La figura 8-a presenta la gráfica de la influencia de la presión a relación catalizador:sustrato, tiempo y temperatura constante, en donde a 60 bar los tres ca-

talizadores funcionan de una manera óptima, mientras que a 40 bar (conversión $>95\%$), los catalizadores **1** y **3** son los más activos, estableciendo que es suficiente llevar a cabo las reacciones de hidroformilación a una presión total de 40 bar (20/20 H_2/CO), mientras que a una presión de 20 bar (10/10 H_2/CO), la conversión se hace insignificante con los catalizadores **1** y **2** ($<5\%$). Los resultados mostrados en la tabla 1 permiten observar que a presiones bajas (20 bar) la tendencia es a la formación del producto de isomerización, mientras que a 40 bar, se observa que el porcentaje de selectividad del *trans*-anetol se encuentra alrededor del 50% para los tres complejos, y la selectividad hacia el aldehído lineal es mayor que para el ramificado. Para las reacciones en donde se empleó una presión total de 60 bar, los catalizadores **2** y **3** fueron selectivos al aldehído lineal

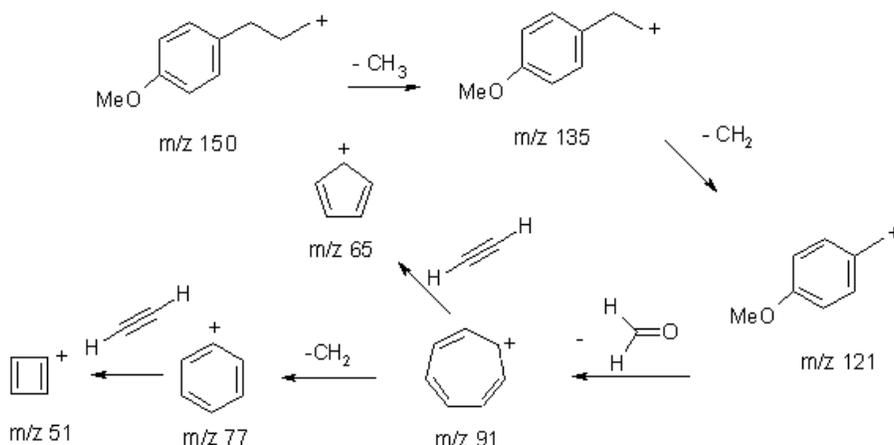


Figura 7. Fragmentación del 4-propilanol (producto de hidrogenación).

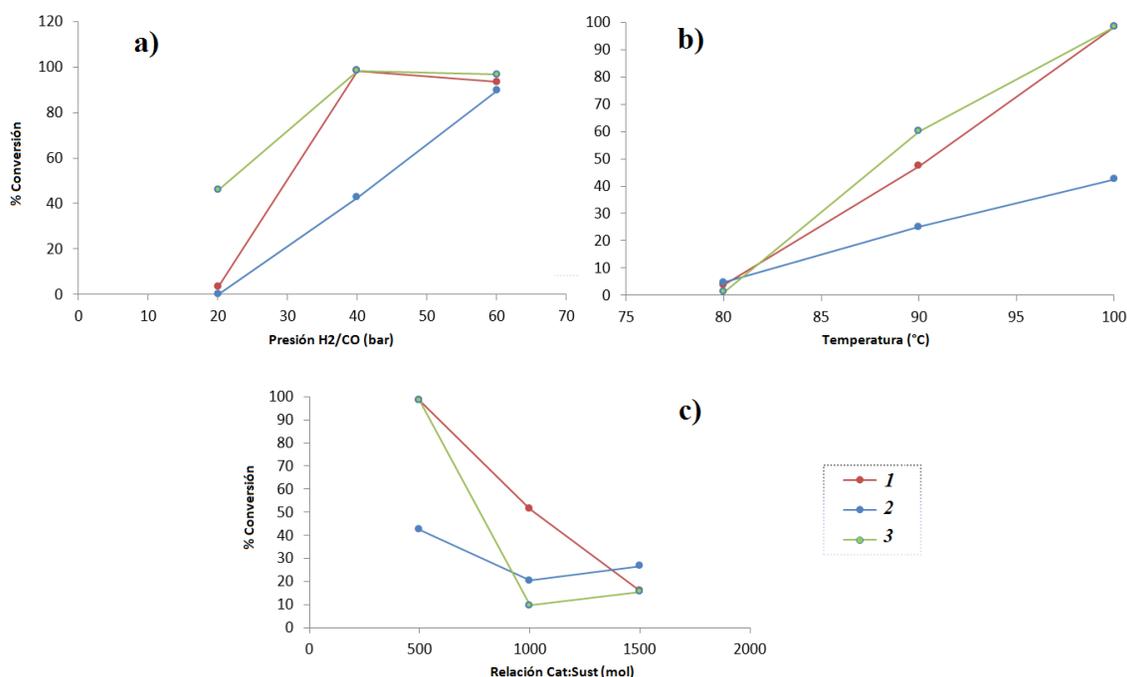


Figura 8. Influencia de a) presión, b) temperatura y c) relación catalizador:sustrato, en la hidroformilación de estragol empleando complejos de Ru(II) sintetizados

Tabla 1. Influencia de la presión en la hidroformilación de estragol con complejos de Ru(II) estudiados

Catalizador	Presión H ₂ /CO (bar)	% Selectividad de Productos			
		(a)	(b)	(c)	(d)
1	30/30 (60)	0,00	49,61	16,87	33,53
	20/20 (40)	5,47	55,39	12,51	26,65
	10/10 (20)	0,00	100	0,00	0,00
2	30/30 (60)	7,92	8,99	25,32	48,62
	20/20 (40)	8,52	61,87	7,86	17,51
	10/10 (20)	0,00	0,00	0,00	0,00
3	30/30 (60)	5,92	15,64	33,89	40,80
	20/20 (40)	4,91	48,78	12,65	27,92
	10/10 (20)	9,35	74,87	5,38	10,41

(a) *p*-propilanol; (b) *trans*-anetol; (c) aldehído ramificado; (d) aldehído lineal

(entre 40-50%), seguidos por el aldehído ramificado (25-35%) y el isómero (10-15%). En todos los casos, el producto de hidrogenación tuvo una selectividad baja. En cuanto al efecto del sustituyente en el anillo piridínico, se puede decir que los sustituyentes en posición *orto* y *para* hacen que el catalizador se comporte más activo a una presión de 40 bares, pero el sustituyente en *orto* es quimioselectivo hacia el isómero y el sustituyente en *para* lo es para los aldehídos (en mayor proporción al producto lineal).

En la gráfica de la figura 8-b se observa que a medida que aumenta la temperatura, las conversiones también aumentan; esto da indicio a que el efecto de la temperatura influye directamente en la disociación de los catalizadores para llevar a cabo, en medio de la reacción, la formación de una especie activa que se encargue de hacer parte del ciclo catalítico. La selectividad hacia los productos de hidroformilación de estragol en la evaluación de la influencia de la temperatura, se ilustra en la figura 9 en donde **1**, presenta mayor selectividad hacia

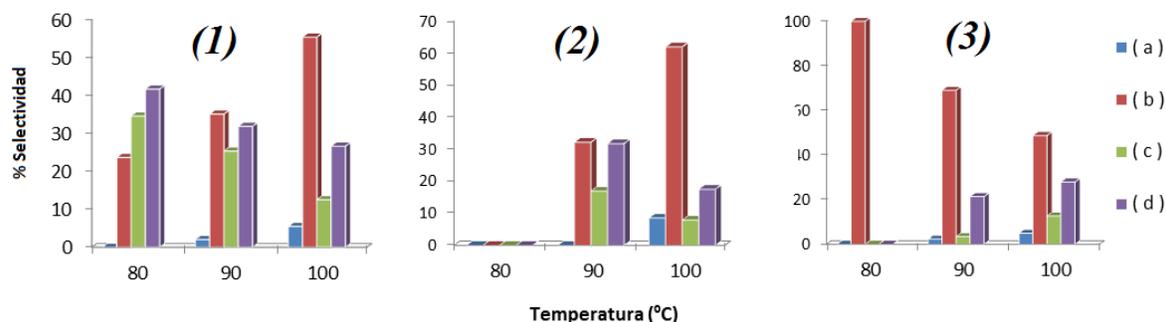


Figura 9. Influencia de la temperatura en la hidroformilación de estragol con complejos de Ru(II) estudiados: (a) *p*-propilanisol; (b) *trans*-anetol; (c) aldehído ramificado; (d) aldehído lineal

aldehídos a 80 °C. Para **2** el producto principal fue el isómero y el aldehído lineal a 90 °C. En todos los casos, los tres catalizadores fueron quimioselectivos hacia el isómero (*trans*-anetol), y el segundo producto más liberado fue el aldehído lineal, mientras el producto de hidrogenación siempre tuvo la selectividad más baja. El aumento de la selectividad hacia las reacciones de isomerización con la temperatura, indica que se favorece las reacciones de eliminación de hidrógeno beta, en lugar de realizarse la migración del carbonilo. En cuanto al efecto del sustituyente en el anillo piridínico, se puede decir que los sustituyentes en posición *orto* y *para* hacen que el catalizador se comporte más activo a una temperatura de 100 °C.

Para la figura 8-c se observa que la relación catalizador:sustrato más favorable para la obtención de los productos de hidroformilación es de 1:500, ya que a esta relación se obtiene una conversión >95% para los complejos **1** y **3**. Los mejores resultados se obtienen para la menor relación estudiada, esperando que

sólo una molécula de la olefina entre a la esfera de coordinación de la especie activa durante el ciclo catalítico, liberando un solo producto por cada ciclo como ocurre en el mecanismo propuesto para reacciones de hidroformilación empleando catalizadores de rutenio con fosfinas;¹⁷ este hecho explica la alta conversión si en el medio de la reacción existe menor proporción de sustrato, pues la velocidad de conversión sería mayor que cuando incrementa el sustrato, para lo cual se haría necesario incrementar el tiempo de reacción. Los resultados presentados en la tabla 2 muestran que los tres catalizadores fueron quimioselectivos hacia el isómero (*trans*-anetol), y el segundo producto más liberado fue el aldehído lineal, mientras el producto de hidrogenación siempre tuvo la selectividad más baja; sin embargo, para **1** y **2** se observa que a una relación 1:1500 la selectividad de los aldehídos y el producto de isomerización es similar. En cuanto al efecto del sustituyente en el anillo piridínico, se puede decir que los sustituyentes en posición *orto* y *para* hacen que el catalizador se comporte más activo a una relación catalizador:sustrato

Tabla 2. Influencia de la relación catalizador:sustrato en la hidroformilación de estragol con complejos de Ru(II) estudiados

Catalizador	Catalizador:Sustrato (mol)	% Selectividad de Productos			
		(a)	(b)	(c)	(d)
1	1:500	5,47	55,39	12,51	26,65
	1:1000	4,63	63,13	8,27	21,51
	1:1500	0,00	35,66	28,23	29,56
2	1:500	8,52	61,87	7,86	17,51
	1:1000	6,34	58,28	14,22	18,64
	1:1500	0,00	33,56	31,12	33,29
3	1:500	4,91	48,78	12,65	27,92
	1:1000	3,01	57,70	12,64	25,46
	1:1500	4,67	55,49	10,69	18,52

(a) *p*-propilanisol; (b) *trans*-anetol; (c) aldehído ramificado; (d) aldehído lineal

de 1:500. Ya que durante todo el estudio no se registró la obtención del aldehído alfa (producto de la hidroformilación de isómero *trans*-anetol) se puede tener una mejor idea de la liberación de los productos en el ciclo catalítico que se logra proponer

Considerando los resultados en la actividad catalítica de este trabajo, y con los resultados presentados en estudios similares (15,17-21), los complejos del tipo $RuCl_2(PPh_3)_2(x\text{-ampy})_2$ deben ser apreciados como pre-catalizadores, ya que es en el transcurso de la reacción

de hidroformilación donde se presenta la formación de la especie activa. Presumiblemente, el paso inicial para la generación de la especie activa se podría dar por la disociación de un ligando trifenilfosfina y un ligando aminopiridina para formar una especie tetracoordinada (figura 10) propuesta en uno de los fenómenos térmicos que sufre el complejo 3 al estudiar su curva TGA (15). La trifenilfosfina y la 4-ampy disociadas, permiten la activación heterolítica de hidrógeno, lo cual genera una especie rutenio-hidruro considerada la especie activa del ciclo catalítico.

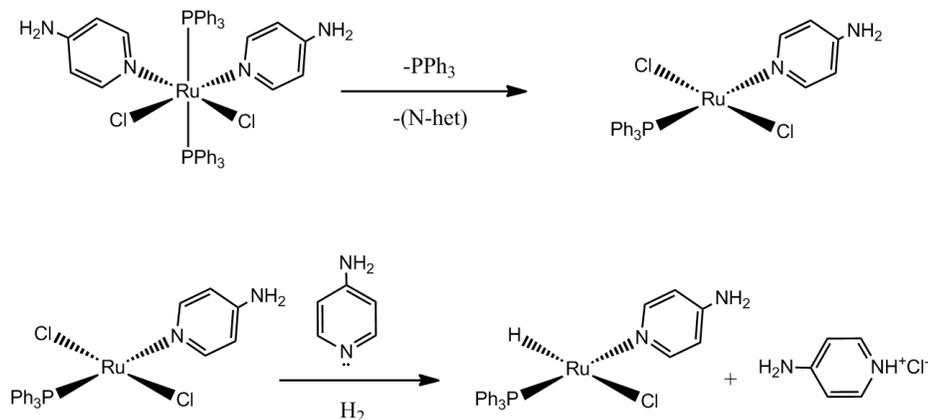


Figura 10. Posible disociación de ligandos y formación de la especie activa (complejo 3)

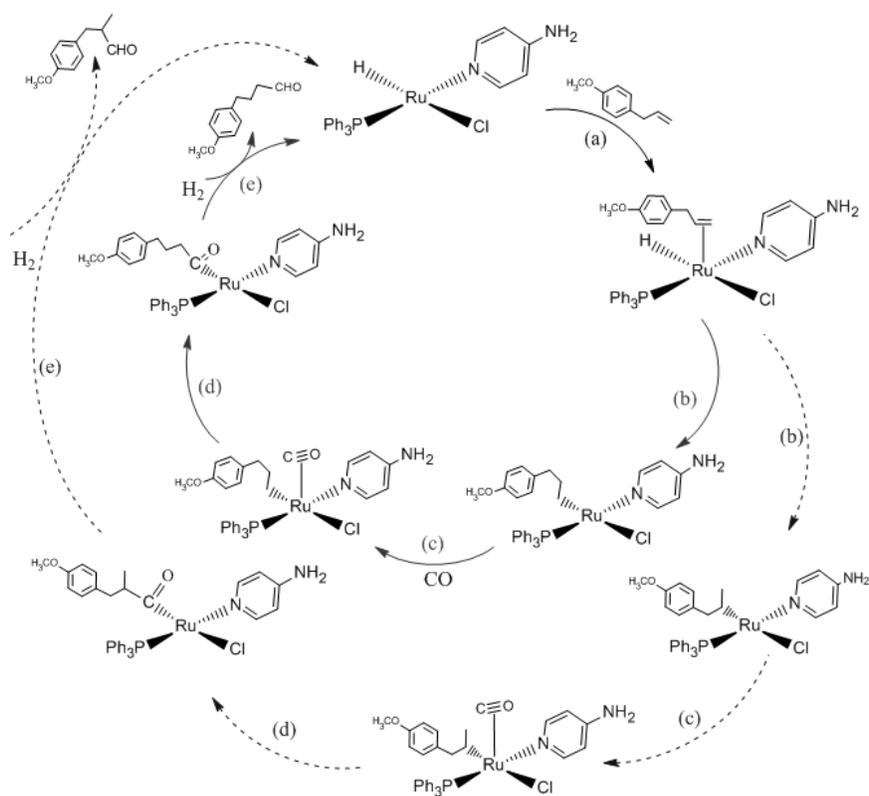


Figura 11. Mecanismo propuesto de la hidroformilación de 4-alilanisol con $RuCl_2(PPh_3)_2(4\text{-ampy})_2$

Una vez generada la especie activa, se plantea el mecanismo de la figura 11. En la primera etapa del ciclo (a), la especie activa coordina fácilmente una molécula de estragol, generando la especie hidruro-rutenio-alqueno, la cual experimenta inserción migratoria de la olefina al enlace Ru-H, creando así un nuevo sistema insaturado rutenio-alquilo (b), sistema al que puede coordinarse el carbonilo según muestra la etapa (c) $[\text{Ru}(\text{alquilo})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(4\text{-ampy})]\text{Cl}$. El ligando carbonilo migra a la posición entre el átomo de Ru y el grupo alquilo (d) conduciendo a la formación de las especies Ru-acilo. La reacción con H_2 permite la liberación del aldehído y la regeneración de la especie activa (e). En la etapa de inserción migratoria del alqueno en el enlace Ru-H (b) se determina la formación del producto lineal o ramificado, pero en esta etapa también se puede formar el isómero del alqueno debido a la β -eliminación (figura 12).

En los resultados de hidroformilación de estragol, el producto mayoritario fue en general el isómero *trans*-anetol, lo cual se explica porque las reacciones de isomerización que se presentan son del tipo alílico, en don-

de solamente se necesita que el catalizador posea dos sitios de coordinación libres (15). En la figura 12, se propone un mecanismo de reacción en la que se puede formar el isómero del alqueno debido a la β -eliminación (2), lo que ocurre es que la especie formada de (1) sufre una reacción de migración de hidruro, produciendo el compuesto rutenio-alquilo (lineal), que presenta una adición oxidativa de hidrógeno (3), para que rápidamente se presente la eliminación reductiva (4), produciéndose *trans*-anetol y regenerando la especie activa para restablecer el ciclo catalítico en donde el paso determinante de la reacción sería (3). En este mecanismo también se puede observar la manera en que se logra obtener el producto de hidrogenación a partir de la especie rutenio-alquilo (lineal), donde este complejo reacciona con el exceso de H_2 para coordinar los dos hidrógenos al metal y formar un complejo con seis ligandos (3'), un hidrógeno de la especie hexacoordinada realiza migración de hidruro al carbono del grupo alquilo unido al rutenio y se libera el producto hidrogenado (4'), regenerándose de nuevo la especie activa rutenio-hidruro.

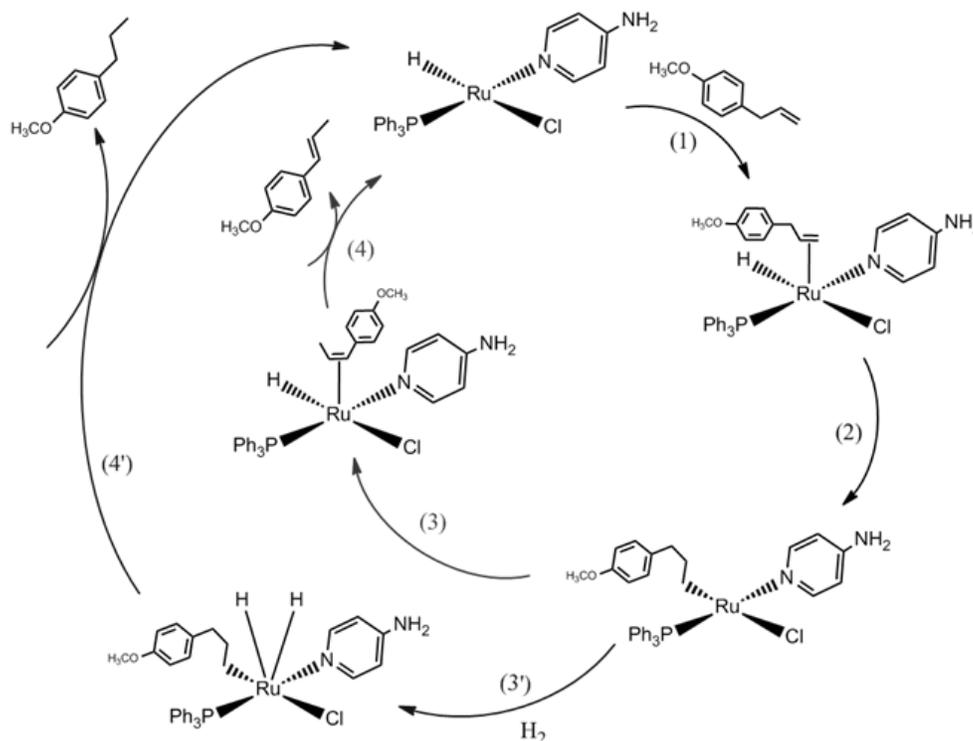


Figura 12. Mecanismo propuesto de la hidrogenación e isomerización de estragol con $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(4\text{-ampy})_2$

CONCLUSIONES

En el estudio de la hidroformilación de estragol empleando catalizadores de Ru (II) con ligandos trifenilfosfina y aminopiridina, se logró demostrar la actividad catalítica que poseen estos complejos. Empleando GC-MS, se logró confirmar que los productos obtenidos de la reacción de hidroformilación de 4-alilanol en fase homogénea son el *p*-propilanol (producto de hidrogenación), *trans*-anetol (producto de isomerización), 3-(4-metoxifenil)-2-metilpropanal (aldehído ramificado) y 4-(4-metoxifenil)butanal (aldehído lineal). Los catalizadores **1** y **3** son más activos en comparación a **2**, ya que presentaron mayor porcentaje de conversión en las diferentes condiciones de estudio, esto se debe a que los sustituyentes amino en posición *orto* y *para* en la piridina, aumentan la transferencia de densidad electrónica en el catalizador garantizando la reacción de ADOX para la inserción del grupo formilo. El catalizador **1** tiende a ser más selectivo a la liberación del producto de isomerización en la mayoría de las condiciones estudiadas, mientras que los catalizadores **2** y **3** son más selectivos a la formación de aldehídos (sobretudo el lineal) cuando se emplea una presión de 60 bar (H₂/CO 1/1), temperatura de 100 °C, y relación 1:500 de catalizador:sustrato.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad del Valle por el apoyo para realizar esta investigación.

BIBLIOGRAFÍA

1. Pospech, J.; Fleischer, I.; Franke, R.; Buchholz, S.; Beller, M. "Alternative metals for homogeneous catalyzed hydroformylation reactions". En *Angewandte Chemie International Edition*, 2013; 52(10), 2852-2872.
2. Franke, R.; Selent, D.; Börner, A. "Applied hydroformylation". En *Chemical reviews*, 2012; 112(11), 5675-5732.
3. Diebolt, O.; van Leeuwen, P. W. N. M.; Kamer, P. C. J. "Operando Spectroscopy in Catalytic Carbonylation Reactions". En *J. ACS Catalysis*, 2012; 2(11), 2357-2370.
4. Poyatos, M.; Uriz, P.; Mata, J. A.; Claver, C.; Fernandez, E.; Peris, E. "Synthesis of a Dirhodium(I) Bisimidazolium Carbene Complex and Catalytic Activity toward Hydroformylation of Olefins. High-Pressure NMR Spectroscopy of the Catalyst under Catalytic Conditions". En *Organometallics*, 2003; 22(3), 440-444.
5. Melean, L. G.; Rodríguez, M.; Romero, M.; Alvarado, M. L.; Rosales, M.; Baricelli, P. "Biphasic hydroformylation of substituted allylbenzenes with water-soluble rhodium or ruthenium complexes". En *Journal of Applied Catalysis A: General*, 2011; 394(1-2), 117-123.
6. Carrilho, R. M. B.; Neves, A. C. B.; Lourenço, M. A. O.; Abreu, A. R.; Rosado, M. T. S.; Abreu, P. E.; Eusébio, M. E. S.; Kollár, L.; Bayón, J. C.; Pereira, M. M. "Rhodium/tris-binaphthyl Chiral Monophosphite Complexes: Efficient Catalysts for the Hydroformylation of Disubstituted Aryl Olefins". En *Journal of Organometallic Chemistry*, 2012; 698(1), 28-34.
7. Lastra-Barreira, B.; Francos, J.; Crochet, P.; Cadierno, V. "Ruthenium(IV) catalysts for the selective estragole to *trans*-anethole isomerization in environmentally friendly media". En *Green Chemistry*, 2011; 13(2), 307-313.
8. Axet M. R.; Castillón S.; Claver C. "Rhodium-diphosphite catalysed hydroformylation of allylbenzene and propenylbenzene derivatives". En *Inorganica Chimica Acta*, 2006; 359(9), 2973-2979.
9. Bantú, B.; Wurst, K.; Buchmeiser, M. R. "N-Acetyl-N,N-dipyrid-2-yl (cyclooctadiene) rhodium (I) and iridium (I) complexes: Synthesis, X-ray structures, their use in hydroformylation and carbonyl hydrosilylation reactions and in the polymerization of diazocompounds". En *Journal of Organometallic Chemistry*, 2007; 692(23), 5272.
10. Guanipa V.; Lujano R.; Bruss A.; Baricelli P. "Influencia de la presión y la temperatura en la reacción de hidroformilación en medio bifásico del 1-hexeno en régimen continuo con el complejo catalítico [(μ-Pz)(CO)(TFFTS)Rh]2(I)". En *Revista Ingeniería UC*, 2006; 13(1), 15-25.

11. Hayashi, T.; Ohno, A.; Lu, S.; Matsumoto, Y.; Fukuyo, E.; Yanagi, K. "Optically Active Ruthenocenylbis(phosphines): New Efficient Chiral Phosphine Ligands for Catalytic Asymmetric Reactions". En *Journal of the American Chemical Society*, 1994; 116(10), 4221-4226.
12. Lackner-Warton, W.; Tanaka, S.; Standfest-Hauser, C. M.; Öztöpcü, O.; Hsieh, J. C.; Mereiter, K.; Kirchner, K. "Synthesis and characterization of ruthenium p-cymene complexes bearing bidentate P-N and E-N ligands (E = S, Se) based on 2-aminopyridine". En *Polyhedron*, 2010; 29(16), 3097-3102.
13. Moreno, M. A.; Haukka, M.; Kallinen, M.; Pakkanen, T. A. "Reactions of $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}_2]_2$ with aromatic nitrogen donor ligands in alcoholic media". En *Applied Organometallic Chemistry*, 2006; 20(1), 51-69.
14. Bolaños, A.; Cuenú, F.; Vargas, R. "Caracterización espectroscópica y análisis térmico de los complejos trifenilfosfina-rutenio(II) conteniendo el ligando 2,6-dimetilpirazina y otros N-heterocíclicos". En *Boletín de la Sociedad Chilena de Química*, 2002; 47(4), 299-310.
15. Cuenú, F.; López, A. M.; Bolaños, A. "Hidrogenación de 1,5-cod e hidroformilación de canfeno con complejos del tipo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{n-ampy})_2]$ ". En *Revista de Investigaciones Universidad del Quindío*, 2008; 18, 216-223.
16. Argüello, E.; Bolaños, A.; Cuenú, F.; Navarro, M.; Herrera, V.; Fuentes, A.; Sánchez-Delgado, R. A. "Synthesis, characterization and some catalytic properties of ruthenium complexes $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2(\text{L})_2$ [L = 4-But-py, 4-vinyl-py, 4-CN-py, 4-Me-py, 3-Me-py, L2 = 4,4'-bipy]. Kinetics of cyclohexene hydrogenation catalysed by $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2(4\text{-But-py})_2$ ". En *Polyhedron*, 1996; 15(5-6), 909-913.
17. Srivastava, V. K.; Shukla, R. S.; Bajaj, H. C.; Jasra, R. V. " $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ catalyzed liquid phase hydroformylation of propene under mild pressure conditions in alcoholic media: isolation and characterization of species separated out during the reaction". En *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2003; 202(1-2), 65-72.
18. Urrea, J. C. Síntesis, caracterización y actividad catalítica de los compuestos de coordinación de Ru(II) con ligandos N-heterocíclicos de la familia de la piridina. Trabajo de Grado Maestría en Ciencias Químicas, Universidad del Valle, Facultad de Ciencias, Departamento de Química, 2000.
19. Murcia, M. Síntesis, caracterización y actividad catalítica de los complejos de rutenio (II) con ligandos N-heterocíclicos de la familia de las acetilpiridinas. Tesis de Pregrado en Química, Universidad del Valle, Facultad de Ciencias, Departamento de Química, 1999.
20. Flórez, A. N. Hidroformilación en fase homogénea de 2-metoxi-4(2-propenil)fenol, utilizando los complejos [cloro(trisfenilfosfina)rodio(I)] y [4-aminopiridina-1,5-ciclooctadienoclororodio(I)]. Tesis de Pregrado en Química, Universidad del Valle, Facultad de Ciencias, Departamento de Química, 2010.
21. Idárraga, O. Estudio de la actividad catalítica de complejos de rutenio (II) del tipo $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{L})_2$ L = 2-aminopiridina, 3-aminopiridina y 4-aminopiridina en la hidroformilación en fase homogénea del estireno. Tesis de Pregrado en Química, Universidad del Valle, Facultad de Ciencias, Departamento de Química, 2012.