

## ESTUDIO MECANÍSTICO DE LA REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN DE OLEFINAS UTILIZANDO CATALIZADORES DE RUTENIO.

Maitena Martínez Amezaga, Carina M. L. Delpiccolo, Luciana Méndez, Ernesto G. Mata.

Instituto de Química Rosario, UNR – CONICET. Suipacha 531, S2002LRK Rosario. Argentina. mendez@iquir-conicet.gov.ar/delpiccolo@iquir-conicet.gov.ar

### Introducción:

En los últimos años, los complejos de carbeno-rutenio (**1**, **2** y **3**, Figura 1) han demostrado, además de su gran capacidad para catalizar la reacción de metátesis de olefinas, actividades catalíticas ajenas a la metátesis, como ser, reducciones, cicloadiciones, adiciones radicalarias, ciclopropanaciones e isomerización de olefinas.<sup>1</sup> Dentro de ellas, nuestro grupo ha estado trabajando en la reducción selectiva de olefinas catalizadas por estos complejos metálicos, utilizando trietilsilano como agente reductor.<sup>2</sup>

En principio nuestro objetivo fue llevar a cabo reducciones de dobles enlaces C-C con el catalizador **3** mediante el empleo de un silano soportado como agente reductor. Sin embargo, debido a inconvenientes que fueron surgiendo, consideramos que era imprescindible realizar previamente un estudio detallado de la reacción de reducción en fase homogénea. Los resultados obtenidos en este sentido se presentarán en esta comunicación.

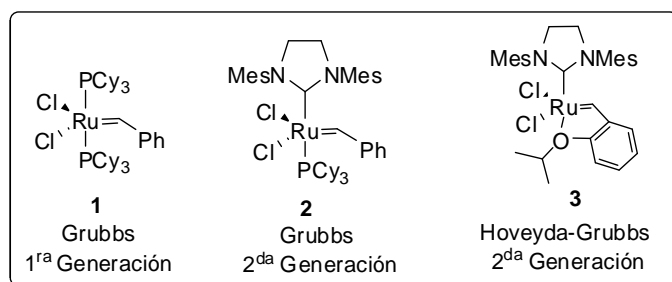
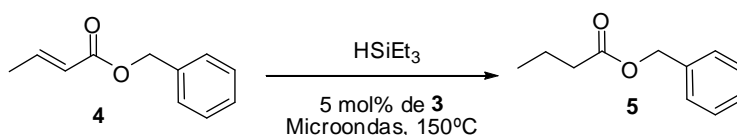


Figura 1

### Resultados:

Se eligió como sustrato un éster  $\alpha,\beta$ -insaturado como el *trans*-crotonato de bencilo (**4**, Esquema 1), dado que compuestos similares habían mostrado un buen nivel de conversión y ausencia de subproductos.<sup>3</sup> Sin embargo, al tratar al compuesto **4** con el catalizador de Hoveyda-Grubbs (**3**) y trietilsilano a 150°C en microondas, no se obtuvo una buena conversión, detectando en el crudo de reacción diferentes subproductos.



Esquema 1

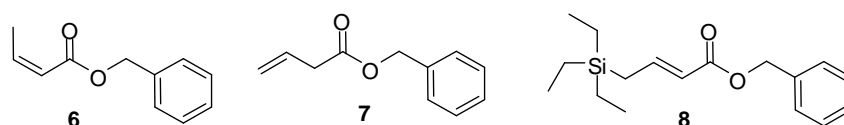
Según la bibliografía sobre este tema, y teniendo en cuenta nuestra propia experiencia; para sistemas insaturados conjugados como el presente en **4**, al reaccionar con silanos en presencia de catalizadores de Grubbs, se pueden desencadenar varios procesos como: reducción,<sup>4</sup> metátesis, hidrosililación<sup>5</sup> e isomerización.<sup>6</sup> Con la intención de mejorar la reducción selectiva del doble enlace y de poder postular un mecanismo para esta reacción, decidimos realizar un estudio minucioso de intermediarios y subproductos formados en la reacción.

Con este objetivo, llevamos a cabo un estudio de la reacción, a diferentes tiempos y con distintas concentraciones de trietilsilano en solución (0.5 eq, 1 eq, 2.5 eq y 5 eq). Las reacciones se realizaron en las condiciones habituales, utilizando diclorometano como solvente, 5 mol% del catalizador **3**, a 150°C en microondas. Fuimos tomando muestras en cada una de las concentraciones a diferentes tiempos de reacción hasta 30 minutos, y dichas muestras se analizaron por GC-MS y RMN <sup>1</sup>H.

Al emplear bajas concentraciones de trietilsilano (0.5 equiv. y 1 equiv.), en ningún caso observamos formación del producto **5**. Principalmente el crudo de reacción contiene material de partida, y en una cantidad muy pequeña, los isómeros **6** y **7** (Figura 2). La presencia de estos productos no es sorprendente ya que según la literatura, el mismo tipo de complejos de hidruros de rutenio que catalizan la reducción, harían lo mismo con la isomerización de sistemas alílicos.<sup>6</sup>

Con 2.5 equiv de trietilsilano, en 30 minutos de reacción, vemos por GC-MS la presencia del producto esperado **5**, y dos subproductos. Uno de estos subproductos comprobamos que se trata de un intermediario entre el catalizador de Grubbs y trietilsilano, ya que el mismo se genera cuando se hace reaccionar el catalizador **3** y trietilsilano bajo las condiciones de reacción habituales, en ausencia del sustrato. Por otro lado, después de realizar un análisis exhaustivo por RMN <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, HSQC, HMBC, logramos asignar como la estructura **8** (Figura 2) al otro subproducto encontrado. Estructuras análogas a **8** se han obtenido en la reacción de ésteres α, β-insaturados con distintos silanos en presencia de catalizadores de cobalto, rodio y rutenio.<sup>7</sup> A fin de corroborar esta propuesta estamos trabajando en la síntesis del compuesto **8**.<sup>8</sup>

Por último, con 5 equiv. de trietilsilano, ya a los 5 minutos de reacción, no se observó material de partida **4**. Evidenciamos la presencia de tres compuestos, el producto reducido **5**, el subproducto **8** y el intermediario entre el Grubbs y el silano.



**Figura 2**

Los resultados obtenidos hasta el momento nos permiten inferir las siguientes observaciones: a) existe una concentración mínima de hidrosilano necesaria para que la reducción ocurra, ya que a menores concentraciones sólo recuperamos material de partida y productos de isomerización en pequeñas cantidades, b) a partir de concentraciones iguales a 2.5 eq de silano comienza a formarse producto **5** y c) a concentraciones mayores a 2.5 equiv. de trietilsilano, pudimos observar el producto reducido (**5**) y el subproducto **8**, que a diferentes tiempos se interconvertiría al producto **5**.

#### Conclusiones:

El aislamiento del compuesto **8** nos indica la formación de intermediarios sililados y explican resultados obtenidos con el silano soportado como agente reductor. Si bien estos resultados todavía no nos permiten postular un mecanismo para la reacción de reducción, consideramos que los mismos implican un avance en el conocimiento de

los detalles de la reacción. La búsqueda de intermediarios y subproductos es de gran ayuda para la postulación de un mecanismo, la cual será útil para nuestro futuro trabajo con catalizadores de rutenio.

Referencias:

- 1) a) Alcaide, B.; Almendros, P.; Luna, A., *Chem. Rev.*, **2009**, *109*, 3817. b) Alcaide, B.; Almendros, P., *Chem. Eur. J.*, **2003**, *109*, 1259.
- 2) Poeylaut-Palena, A.; Testero, S.A.; Mata, E.G., *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 1565.
- 3) Menozzi, C.; Dalko, P. I.; Cossy, J., *Synlett*, **2005**, 2449.
- 4) Fogg, D.E.; Amoroso, D.; Drouin, S.D.; Snelgrove, J.; Conrad, J.; Zamanian, F., *J. Mol. Cat. A: Chem.*, **2002**, *190*, 177.
- 5) a) Glaser, P.B.; Tilley, D., *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 13640. b) Beddie, C.; Hall, M.B., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 13564.
- 6) Hong, S.H.; Sanders, D.P.; Lee, C.W.; Grubbs, R.H., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 17160.
- 7) Takeshita, K.; Seki, Y.; Kawamoto, K.; Murai, S.; Sonoda, N., *J. Org. Chem.*, **1987**, *52*, 4864.
- 8) Larsson, J. M.; Zhao, T. S. N.; Szabó, K. J., *Org. Lett.*, **2011**, *13*, 1888.

Agradecimientos:

Los autores agradecen a CONICET, ANPCyT y a la UNR por el soporte financiero para el desarrollo de este trabajo.