



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**HIDROGENACIÓN CATALÍTICA DE DINITRILOS AROMÁTICOS EMPLEANDO COMO  
PRECURSOR CATALÍTICO [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>]**

**TESIS QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
MAESTRO EN CIENCIAS**

**PRESENTA:**

**Q. NORA LUZ PÉREZ LEZAMA**

**TUTOR: Dr. JUVENTINO GARCÍA ALEJANDRE**

**FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM**

**México, D.F Noviembre de 2015**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## Jurado Asignado

<b>Presidente</b>	Dr. Anatoly Yatsimirsky	Facultad de Química, UNAM
<b>Vocal</b>	Dr. Miguel Ángel Muñoz Hernández	UAEMorelos
<b>Vocal</b>	Dra. Elizabeth Gómez Pérez	Instituto de Química, UNAM
<b>Vocal</b>	Dra. Mónica Mercedes Moya Cabrera	Instituto de Química, UNAM
<b>Secretario</b>	Dr. Iván Castillo Pérez	Instituto de Química, UNAM

El presente trabajo se realizó en el laboratorio 304 del Departamento de Química Inorgánica y Nuclear de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la asesoría del **Dr. Juventino García Alejandro**.

Este trabajo fue presentado en el encuentro "**QuimiUNAM 2015**" (22-24 Abril 2015) en la modalidad de cartel titulado: "Catalytic Hydrogenation of dinitriles using  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  catalyst".

*A mis padres, Ángeles y Jorge*

*Quienes han sabido guiar mis pasos hacia el conocimiento y la ciencia...*

## Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Química por la formación académica que me ha brindado.

Al CONACyT (No.Becario 295810) por la beca para la realización de los estudios de Maestría. A los proyectos DGAPA-PAPIIT IN-210613 y CONACyT 178265 por el financiamiento otorgado.

Al Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas por el encuentro académico "QuimiUNAM 2015"

Al Dr. Juventino García, por su asesoría siempre profesional, por su paciencia y por ser la guía fundamental para la realización de este proyecto.

A los miembros del H. Jurado, Dr. Anatoly Yatsimirsky, Dr. Miguel Muñoz H., Dra. Elizabeth Gómez, Dra. Mónica Moya, y Dr. Iván Castillo, agradezco las correcciones y comentarios hechos durante la revisión del presente trabajo escrito.

A mis padres, Jorge Pérez y Ángeles Lezama, por guiar siempre mis pasos y por el apoyo incondicional que me han brindado, no solo para la realización de mis estudios, sino en cada uno de mis sueños. Agradezco a mi hermano Edgar, porque a pesar de la distancia, su amor y apoyo se hacen presentes. Agradezco también a toda mi familia por estar siempre pendiente de mí.

Un agradecimiento especial a Nahury Castellanos, por su amistad y apoyo incondicional, por su confianza, por las risas y por cada uno de los momentos compartidos, estoy segura que nos queda mucho camino por recorrer juntas. Gracias también por el tiempo invertido para revisar esta tesis.

A la Dra. Alma Arévalo, por ser el soporte del laboratorio 304. A la Dra. Carmen Ortiz por ser un ejemplo de constancia. A mis compañeros y amigos del lab-304, Alonso García, Daniel Zurita, Jorge Garduño, Javier Pérez, Nahu Castellanos, Raymundo Esquer, Rubén Gutierrez, Saray Oliveros, Tamara Jurado y Uzi García, gracias por todos los momentos compartidos.

## Abreviaturas

°C	Grados centígrados
1,2-DCB	1,2-Dicianobenceno
1,3-DCB	1,3-Dicianobenceno
1,4-DCB	1,4-Dicianobenceno
Å	Angstrom
Ar	Ariilo (sustituyente)
BA	Bencilamina
CBA	Cianobencilamina
CBI	Cianobencilimina
CDCl <sub>3</sub>	Cloroformo deuterado
CG-MS	Cromatografía de Gases acoplado a Espectrometría de Masas
CuSO <sub>4</sub>	Sulfato de Cobre
DBA	Dibencilamina
DBI	Dibencilimina
dippe	1,2-Bis(diisopropilfosfino)etano
DPPF	1,2-bis(difenilfosfino)ferroceno
h	Horas
H <sub>2</sub>	Hidrógeno molecular
Hg(0)	Mercurio líquido
Hz	Hertz
IR	Infrarrojo
<i>J</i>	Constante de acoplamiento
M	Molar
mg	Miligramos
mL	Mililitros

MPa	Megapascales
NPs	Nanopartículas
PCy <sub>3</sub>	Triciclohexilfosfino
PCyp <sub>3</sub>	Triciclopentilfosfino
PNP	2,6-bis(di-tert-butil-fosfanilmetil)piridina
PPh <sub>3</sub>	Trifenilfosfina
ppm	Partes por millón
psi	En inglés: <i>Pounds per square inch</i> (Libras por pulgada cuadrada)
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
scCO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> supercrítico
TEM	Microscopía Electrónica de Transmisión (siglas en inglés)
THF	Tetrahidrofurano
Δ	Calentamiento
δ	Desplazamiento químico
μL	Microlitros
v	Número de onda

## Índice

1. Resumen .....	1
2. Introducción .....	2
3. Antecedentes.....	5
3.1 Hidrogenación de nitrilos .....	6
3.2 Tipos de Coordinación de nitrilos a centros metálicos .....	10
3.3 Catálisis homogénea y heterogénea .....	13
3.4 Hidrogenación de dinitrilos aromáticos.....	14
3.5 Hidrogenación catalítica de nitrilos empleando complejos de Ru .....	23
4. Objetivos .....	31
5. Hipótesis.....	33
6. Resultados y Discusión .....	35
6.1 Hidrogenación de 1,4-dicianobenceno .....	36
6.1.1 Efecto del tiempo y temperatura de reacción .....	38
6.1.2 Efecto de la Presión .....	40
6.1.3 Efecto de la carga de catalizador .....	42
6.1.4 Pruebas de homogeneidad.....	45
6.1.4 Posibles precursores catalíticos.....	49

6.2 Hidrogenación catalítica de 1,3-dicianobenceno .....	53
6.3 Hidrogenación catalítica de 1,2-dicianobenceno .....	54
6.4 Experimentos Estequiométricos.....	57
7. Conclusiones .....	63
8. Sección Experimental .....	66
9. Bibliografía .....	83
10. Anexos .....	88

## Resumen

En el presente trabajo se llevó a cabo el estudio de la hidrogenación catalítica de dinitrilos aromáticos utilizando el precursor catalítico  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  y el ligante auxiliar  $\text{PPh}_3$ , como agente reductor se empleó  $\text{H}_2$ . Se logró obtener selectivamente aminas secundarias a partir de la hidrogenación de 1,4- y 1,3-dicianobenceno, bajo condiciones de temperatura y presión moderadas, a partir de reacciones en *un solo paso*. El sustrato 1,2-dicianobenceno también se probó en las mismas condiciones de hidrogenación, sin embargo, no se logró reducir los grupos CN de esta materia prima.

Se propusieron tres complejos de rutenio como posibles especies activas en la hidrogenación catalítica de los dinitrilos estudiados, tales complejos son  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)_3]$ ,  $[\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]$  y  $[\text{Ru}(\text{H})_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ , los cuales se sintetizaron independientemente, y se probaron en la reacción catalítica, obteniéndose resultados favorables con  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)_3]$  y con  $[\text{Ru}(\text{H})_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ , con este último catalizador se llevaron a cabo experimentos estequiométricos, seguidos por  $^1\text{H}$ -RMN y  $^{31}\text{P}\{1\}$ -RMN. A partir de los resultados espectroscópicos se propuso un mecanismo de reacción para la formación de iminas y aminas secundarias, a partir de la hidrogenación de 1,4- dicianobenceno y 1,3-dicianobenceno.

Una ventaja del sistema utilizado es que tanto los precursores catalíticos como el ligante son compuestos estables al aire, de fácil manipulación y adquisición.

## **2. Introducción**

## Introducción

Las aminas representan uno de los intermediarios más importantes tanto en la industria química como en los productos naturales. Estos compuestos poseen una amplia gama de aplicaciones en la industria farmacéutica, en agroquímicos, polímeros y otros productos.<sup>[1]</sup> Debido al importante uso, la síntesis selectiva de aminas continúa siendo un proceso valioso en química. Es bien sabido que las aminas primarias son ampliamente utilizadas, por ejemplo la hexametilendiamina es un componente clave para la fabricación de Nylon-6,6. Las iminas y aminas secundarias también tienen un uso muy importante en la síntesis de nuevos productos, por ejemplo, las iminas secundarias han sido utilizadas para la síntesis de imidazoles e imidazolinas,<sup>[2]</sup> a partir de las aminas secundarias se pueden formar amidas y entre otros compuestos.<sup>[3], [4], [5]</sup>

Las aminas pueden obtenerse por reducción de nitrilos. En síntesis orgánica convencional se ha llevado a cabo utilizando cantidades estequiométricas de hidruros metálicos.<sup>[6]</sup> Por otro lado, mediante el uso de silanos activados por metales también se ha logrado la reducción de nitrilos.<sup>[7], [8], [9]</sup>

Catalizadores heterogéneos a base de Ni y Co han sido utilizados en la industria para la hidrogenación de nitrilos.<sup>[10],[11]</sup> Adicionalmente, se han estudiado otros catalizadores heterogéneos<sup>[12],[13],[14]</sup>, basados en Pd, Co, Au y Ni, los cuales suelen ser soportados en C, TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>4</sub> o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

En el campo de la catálisis homogénea hay una variedad de catalizadores que han mostrado una alta actividad en la reducción de nitrilos, estos catalizadores comúnmente son complejos con centro metálico de Ir<sup>[15]</sup>, Rh<sup>[16]</sup> y Ru<sup>[17],[18],[19],[20]</sup>, siendo este último un metal clave en las reacciones de hidrogenación de nitrilos

debido a la alta actividad y selectividad que ha mostrado hacia la formación de aminas; siendo de los metales nobles más económicos.

La hidrogenación de nitrilos puede llevarse a cabo empleando diferentes agentes reductores, considerándose el hidrogeno molecular uno de los agentes más limpios en el proceso de síntesis de aminas, incluso industrialmente es el agente reductor más utilizado.<sup>[21]</sup>

La búsqueda de catalizadores que ofrezcan procesos con alta economía atómica, alta actividad y selectividad ha sido constante, pues de esta manera se puede lograr la disminución de subproductos, el uso de menor cantidad de catalizador y disolventes, y tener una fácil separación de los productos, desarrollando así procesos con un menor impacto ambiental. Por tanto, en el presente trabajo se desarrolló la síntesis selectiva de aminas mediante la reacción de hidrogenación de dinitrilos aromáticos empleando precursores catalíticos basados en rutenio.

# 3. Antecedentes

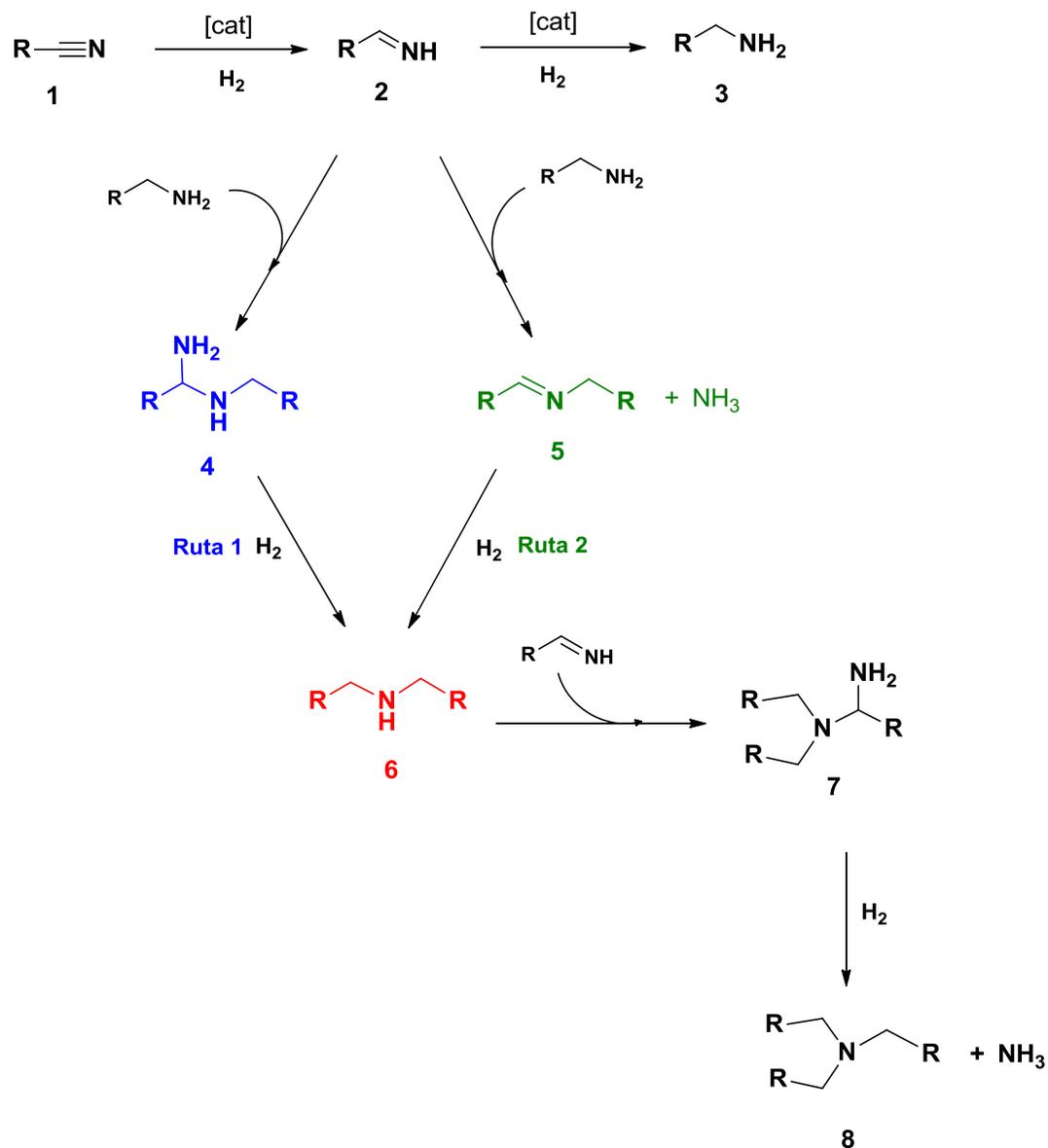
### 3.1 Hidrogenación de nitrilos

La hidrogenación de nitrilos se lleva a cabo vía una serie de reacciones consecutivas y paralelas, frecuentemente resultando en una mezcla de aminas primarias, secundarias y terciarias, incluso se han observado iminas presentes en las mezclas de reacción. La separación de los productos es usualmente difícil, por tanto, la búsqueda de catalizadores que ayuden al control de la selectividad en la hidrogenación de nitrilos resulta importante.<sup>[14]</sup>

Las aminas son empleadas en la industria química para la fabricación de diversos materiales como aditivos textiles, surfactantes, fertilizantes, inhibidores de corrosión, entre otros<sup>[21]</sup>. Las aminas pueden ser obtenidas mediante la reducción de iminas o nitrilos, esta reducción puede llevarse a cabo utilizando alcóxidos, hidruros e hidrógeno gas, siendo el H<sub>2</sub> el agente que ofrece eficientes y versátiles estrategias para la formación selectiva de enlaces C-N.<sup>[22]</sup>

En la reacción de hidrogenación de nitrilos, la velocidad de formación de la amina secundaria a partir de la reacción entre la imina y amina primaria es influenciada por la densidad electrónica del átomo de nitrógeno en la amina primaria. Un efecto inductivo débil disminuye la nucleofilia de la amina primaria, haciendo que el ataque nucleofílico sobre el intermediario imina sea más lento, resultando en la baja producción de amina secundaria. Por ejemplo, en la hidrogenación de benzonitrilo utilizando un catalizador heterogéneo de Pd, se obtuvo un 63% de bencilamina y 34% de dibencilamina.<sup>[14]</sup> La bencilamina tiene una baja densidad electrónica en el átomo de nitrógeno y consecuentemente, es menos reactiva con respecto a la bencilimina. Por tanto, se obtiene una mayor cantidad de amina primaria en este caso.

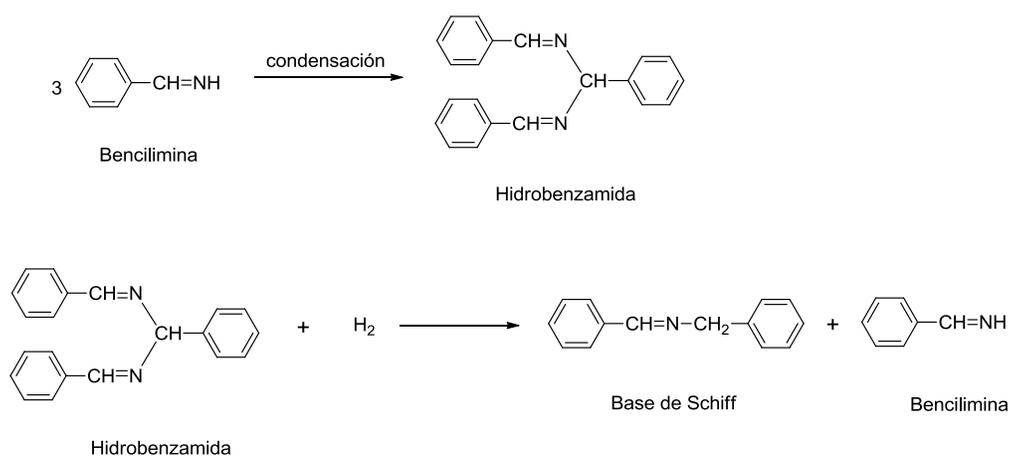
El estudio de la reducción de nitrilos ha sido desarrollado por diferentes investigadores a lo largo de los años, los cuales han propuesto mecanismos de reacción para la formación de aminas primarias, secundarias y terciarias, en el **Esquema 1** se resumen las reacciones posibles que se llevan a cabo en la hidrogenación de nitrilos.<sup>[21]</sup>



**Esquema 1. Mecanismo de formación de aminas primarias, secundarias y terciarias<sup>[21]</sup>**

En 1905, se llevaron a cabo los primeros estudios de la formación de aminas primarias por Sabatier y Senderens,<sup>[23]</sup> quienes propusieron que como primer paso se forma una imina primaria (**Compuesto 2, Esquema 1**), la cual se reduce en presencia de H<sub>2</sub> para dar la amina primaria (**Compuesto 3, Esquema 1**).

En 1920 Mignonac<sup>[24]</sup>, al estudiar la hidrogenación de nitrilos aromáticos identificó las bases de Schiff (**Compuesto 5, Esquema 1**) en la mezcla de reacción. Estas bases de Schiff fueron propuestas como intermediarios de reacción en la formación de aminas secundarias, las cuales fueron formados por la condensación de tres moléculas de bencilimina seguido de la hidrogenólisis de la hidrobenzamida, como fue previamente propuesto por Busch.<sup>[25]</sup> (**Esquema 2**)



**Esquema 2. Condensación de bencilamina e hidrogenólisis de hidrobenzamida<sup>[25]</sup>**

En 1923, el grupo de investigación de von Braun<sup>[26]</sup> propuso dos rutas para la formación de aminas secundarias. La interacción de una imina (**Compuesto 2, Esquema 1**) y una amina primaria (**Compuesto 3, Esquema 1**), pueden dar lugar a dos productos posibles: 1-amino-dialquilamina (**Compuesto 4, Esquema 1**) o a la base de Schiff (**Compuesto 5, Esquema 1**), seguida de la hidrogenólisis de la 1-amino-dialquilamina (**Ruta 1, Esquema 1**) o por la hidrogenación de la correspondiente base de Schiff (**Ruta 2, Esquema 1**), para la formación de la amina secundaria (**Compuesto 6, Esquema 1**).

En 1933, Kindle y Hesse<sup>[27]</sup> propusieron que a través de la interacción de una amina secundaria (**Compuesto 6, Esquema 1**) y el intermediario aldimina (**Compuesto 7, Esquema 1**) se llevaba a cabo la formación de la amina terciarias (**Compuesto 8, Esquema 1**).

Posteriormente, Winans y Adkins<sup>[28]</sup> estudiaron la hidrogenación de hidrobencamida y sus resultados apoyaron el mecanismo propuesto por von Braun. En 1955, Juday y Adkins<sup>[29]</sup> concluyeron que la formación de las aminas secundarias alifáticas era consistente con el mecanismo propuesto por von Braun. Para el caso de la hidrogenación de nitrilos aromáticos, el mecanismo se basa en la formación de la base de Schiff seguido de la hidrogenólisis.<sup>[10]</sup>

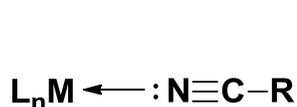
Los compuestos insaturados y aldiminas propuestas en los mecanismos anteriores no han sido confirmados, mientras que las bases de Schiff han sido identificadas en la hidrogenación de nitrilos alifáticos y aromáticos.<sup>[30]</sup>

### 3.2 Tipos de Coordinación de nitrilos a centros metálicos

Los nitrilos son compuestos que son isoelectrónicos con otros ligantes insaturados como dinitrogeno, monóxido de carbono, isocianuros y pueden ser coordinados a metales de transición para la formación de nuevos complejos debido a que son donadores  $\sigma$  y a su habilidad como aceptores  $\pi$ .<sup>[31]</sup>

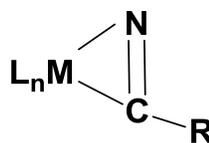
En general, los nitrilos pueden coordinarse a centros metálicos de tres formas:

- 1) Por un enlace terminal  $\sigma$  a través del nitrógeno ( $\eta^1$ -NC-R)
- 2) Por un enlace  $\sigma$  a la nube  $\pi$  del triple enlace del nitrilo ( $\eta^2$ -NC-R)
- 3) Por un puente formado de los enlaces  $\sigma$  y  $\pi$  ( $\mu$ - $\eta^1$ ,  $\eta^2$ -NC-R)



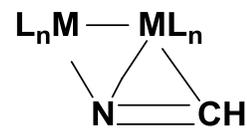
(1) Enlace  $\sigma$

$\eta^1$ -NCR



(2) Enlace  $\pi$

$\eta^2$ -NCR



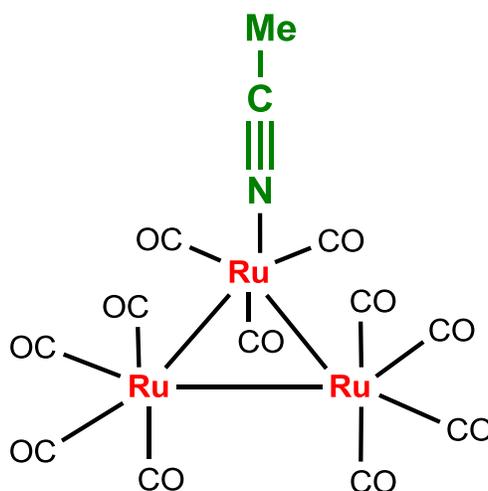
(3) Enlace  $\sigma, \pi$

$\mu$ - $\eta^1$ ,  $\eta^2$ -NCR

**Esquema 3. Tipos de Coordinación de nitrilos a centros metálicos<sup>[31]</sup>**

El primer tipo de coordinación ilustrado en el **Esquema 3** es el modo más común de los nitrilos, el cual se presenta por un enlace  $\sigma$  a través del par libre del nitrógeno. Comúnmente la coordinación  $\eta^1$  es acompañada por un incremento en la frecuencia  $\nu\text{-C}\equiv\text{N}$ , sin embargo, en muchos complejos donde se presenta esta coordinación solo se observa un incremento 20-100  $\text{cm}^{-1}$  en los valores de número de onda; incluso en algunos casos el valor de la frecuencia permanece inalterado. Esto ha sido atribuido a la retrodonación que hay entre los orbitales  $d$  del metal y los orbitales  $\pi^*$  de los nitrilos. [31]

Un ejemplo de la coordinación  $\eta^1$  se muestra en el **esquema 4**, este complejo de rutenio fue reportado por Grenouillet y Bellefon[32]; en un estudio de cúmulos de rutenio y su coordinación con mono-nitrilos y di-nitrilos.

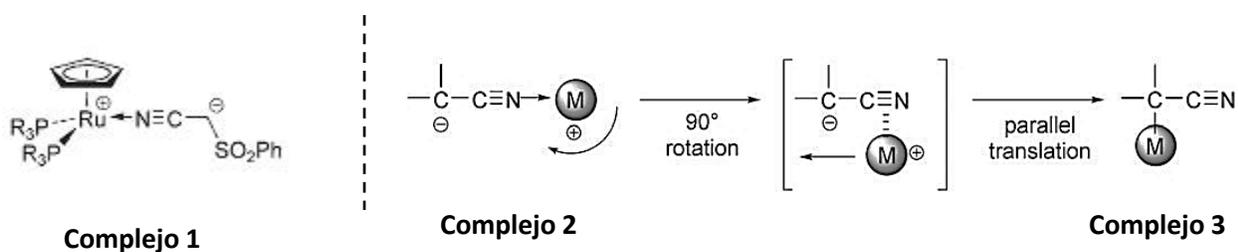


**Esquema 4. Acetonitrilo coordinado  $\eta^1$  al complejo de rutenio** [32]

La frecuencia  $\nu\text{-C}\equiv\text{N}$  reportada para este complejo es 2304  $\text{cm}^{-1}$  y para  $\text{Me-C}\equiv\text{N}$  libre es 2267  $\text{cm}^{-1}$ . Como se había mencionado anteriormente, la diferencia en la frecuencia entre el complejo y el nitrilo libre no es significativa, por tanto se requiere de otras técnicas espectroscópicas para confirmar la formación de este

tipo de complejo. Los autores reportan los desplazamientos en  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN; para acetonitrilo libre es de 117 ppm (en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) y para el complejo  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{11}\text{MeCN}]$  es 128 ppm (en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ).

La coordinación  $\eta^2$  es menos común y en complejos de rutenio no ha sido observada, sin embargo, un nitrilo coordinado  $\eta^2$  a un complejo de Rutenio fue propuesto de acuerdo a estudios cinéticos por Naota<sup>[33]</sup> como intermediario en la isomerización del **complejo 2** al **complejo 3** (**Esquema 5**), el **complejo 1** fue caracterizado mediante difracción de rayos X.



**Esquema 5. Propuesta de complejo de rutenio coordinado  $\eta^2$  a nitrilo<sup>[33]</sup>**

### 3.3 Catálisis homogénea y heterogénea

En catálisis heterogénea, el catalizador se encuentra en una fase distinta a la de los reactivos, por lo que la separación entre reactivos remanentes y catalizador al término de la reacción se facilita, sin embargo, en muchos casos se deben usar condiciones drásticas de presión y temperatura para obtener buenos rendimientos. En catálisis homogénea el catalizador y los reactivos se encuentran en la misma fase, haciendo que exista una mejor interacción entre el sustrato-catalizador, propiciando una mayor reactividad, es decir, existe una mejor actividad del sustrato con el centro metálico, pues éste se encuentra disponible en toda la fase, lo que resulta en una menor cantidad de catalizador necesario para llevar a cabo la reacción. Además, se puede aprovechar los diversos estados de oxidación del metal, así como los diferentes ligantes unidos al mismo haciendo que exista mayor selectividad en la reacción. En catálisis homogénea se tiene acceso relativamente más fácil al mecanismo de reacción y en consecuencia, se puede conocer más detalles del proceso y comportamiento catalítico.

Para establecer si un sistema catalítico es homogéneo o heterogéneo existen diversas pruebas, la más común es la prueba con Hg(0). El experimento consiste en adicionar una gota de Hg(0) en el medio de reacción; si la conversión de la reacción disminuye drásticamente, se puede decir que la catálisis se lleva vía catálisis heterogénea mediante nanopartículas, las cuales son amalgamadas con el mercurio y perdiendo su actividad catalítica. Pero si la catálisis no es inhibida, entonces se confirma que ocurre por vía homogénea.<sup>[34], [35]</sup>

### 3.4 Hidrogenación de dinitrilos aromáticos

La hidrogenación de mono-nitrilos alifáticos y aromáticos ha sido ampliamente estudiada tanto con catalizadores heterogéneos como homogéneos; en cambio la hidrogenación de dinitrilos, principalmente aromáticos ha sido menos estudiada, a pesar de que los productos obtenidos de la reducción de dinitrilos son de igual importancia.

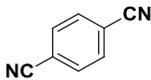
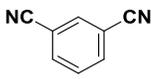
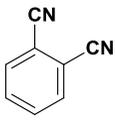
Los primeros estudios de hidrogenación de dinitrilos fueron reportados en 1964 por Freidlin y Sladkova,<sup>[36]</sup> donde se llevó a cabo la reducción catalítica de dinitrilos aromáticos utilizando catalizadores heterogéneos de Ni-Raney y Co-Raney. El producto obtenido es la amina primaria correspondiente (**Esquema 6**).



**Esquema 6. Hidrogenación de dinitrilos aromáticos con catalizadores heterogéneos**

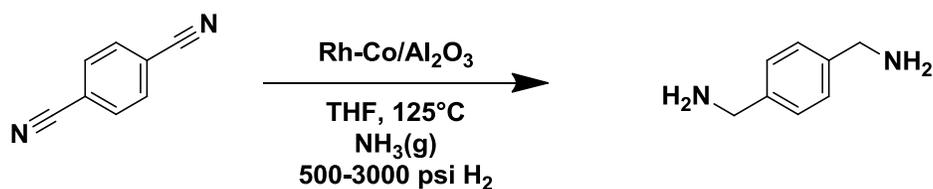
En la **Tabla 1** se muestran los resultados obtenidos. Se estudiaron los sustratos 1,4-DCB, 1,3-DCB y 1,2-DCB. Las reacciones se llevaron a alta presión de H<sub>2</sub> (1200-1700 psi) y a 100°C. Se observa que al emplear Co-Raney como catalizador se obtienen rendimientos moderados para 1,4-dicianobenceno (89%) y para 1,3-dicianobenceno (84%). El sustrato 1,2-dicianobenceno no reaccionó con ninguno de los catalizadores.

**Tabla 1. Hidrogenación de dinitrilos aromáticos con Ni-Raney y Co-Raney**

Dinitrilo	Catalizador	Temp [°C]	Presión H <sub>2</sub> [psi]	Rendimiento
	Ni-Raney	100°C	~1200	<b>67%</b>
	Co-Raney	100°C	~1600	<b>89%</b>
	Ni-Raney	100°C	~1600	<b>61%</b>
	Co-Raney	100°C	~1600	<b>84%</b>
	Ni-Raney	100°C	~1600	<b>0%</b>
	Co-Raney	100°C	~1700	<b>0%</b>

Varios estudios de hidrogenación de dinitrilos aromáticos están patentados, a continuación se presentan algunos ejemplos de dichas patentes.

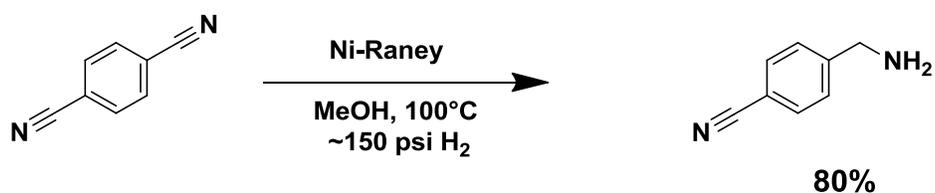
En 1981, Suntech, Inc. USA<sup>[37]</sup> patentó la reacción de hidrogenación de 1,4-dicianobenceno, utilizando un catalizador de Rh-Co soportado en alúmina.



**Esquema 7. Hidrogenación de 1,4-dicianobenceno con Rh-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

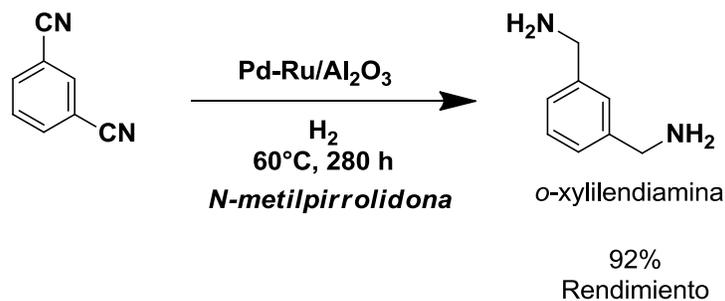
Esta reacción se llevó a cabo a 125°C en amoníaco gas durante 26 horas, la presión de H<sub>2</sub> utilizada varió entre 500-3000 psi. El producto obtenido fue la diamina primaria correspondiente.

Más adelante, en 1998, la empresa japonesa Showa Denko<sup>[38]</sup> presentó la patente de la producción de *p*-cianobencilamina, la cual se forma a través de la hidrogenación catalítica heterogénea de 1,4-dicianobenceno empleando Ni-Raney como catalizador.



**Esquema 8. Hidrogenación 1,4-dicianobenceno con Ni-Raney**

En 2007, Mitsubishi Gas Chemical Co.<sup>[39]</sup> patentó la reacción de hidrogenación de 1,3-dicianobenceno (Esquema 9).

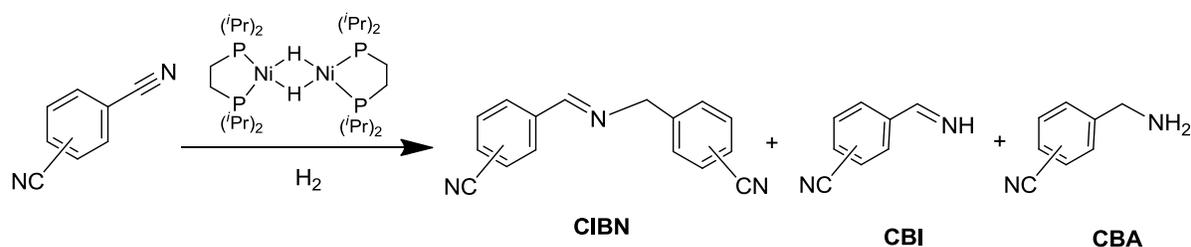


**Esquema 9. Hidrogenación 1,3-dicianobenceno con Pd-Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Estos informes son solo algunos ejemplos de las diversas patentes que han sido publicadas. Estas reacciones se llevan a cabo a escala industrial y la mayoría de ellas utilizan catalizadores heterogéneos y muchas veces condiciones de alta presión, temperatura y tiempo, lo cual puede llegar a ser una desventaja económica para la industria.

Lo que se muestra a continuación está enfocado hacia el ámbito académico, estudiando otros catalizadores basados en metales como Ni, Rh y Fe, empleados en la hidrogenación catalítica de dinitrilos aromáticos.

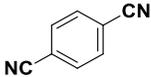
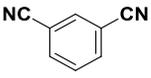
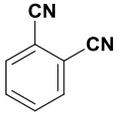
En 2009, en nuestro grupo de trabajo se estudió la hidrogenación catalítica de dinitrilos aromáticos<sup>[40]</sup> utilizando un precursor de Ni(I), el complejo dimerico [(dippe)Ni( $\mu$ -H)]<sub>2</sub>, el cual ha resultado ser útil en la activación de enlaces presentes en moléculas poco reactivas como C-C $\equiv$ N. Al reaccionar este dímero de Ni (I) con el dinitrilo correspondiente se forma inmediatamente el complejo organometálico de Ni(0), [(dippe)Ni( $\eta^1$ -CN-Ph-CN)]<sub>2</sub>.



**Esquema 10. Hidrogenación de dinitrilos aromáticos con complejo de Ni (0)**

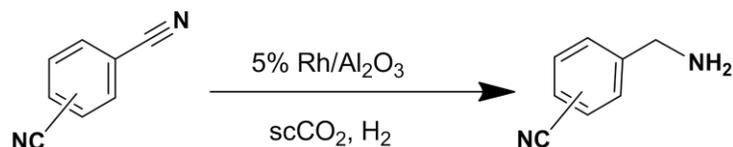
Se estudió la hidrogenación de 1,4-dicianobenceno, 1,3-dicianobenceno y 1,2-dicianobenceno. En estas reacciones se utilizó 0.5% mol de catalizador, a una presión de 60 psi de H<sub>2</sub> durante 72 horas, los resultados se muestran en la **Tabla 2**

**Tabla 2. Hidrogenación de dinitrilos aromáticos con níquel<sup>[40]</sup>**

Dinitrilo	Temp [°C]	Conv. [%]	Selectividad [%]		
			CIBN	CBI	CBA
	140°C	27%	95	2	1
	180°C	62%	97	1	1
	140°C	12%	95	2	1
	180°C	30%	97	1	1
	140°C	0%	NO REACCIÓN		
	180°C	0%	NO REACCIÓN		

Para el caso de la reacción de 1,4-dicianobenceno se observa que a 180°C se obtiene la mejor conversión (62%), con la mayor selectividad hacia la formación de la imina secundaria 4-benzonitrilo (4-CIBN), con la formación mínima de los subproductos 4-cianobencilimina (4-CBI) y 4-cianobencilamina (4-CBA). Para la reacción de 1,3-dicianobenceno la conversión fue menor, solo del 30% a 180°C para la formación de 3-CIBN en mayor rendimiento, observándose también en muy bajos porcentajes la 3-CBI y 3-CBA. Cuando se utilizó como sustrato 1,2-dicianobenceno en las mismas condiciones no se observó reacción alguna.

En 2010, Ishizaka<sup>[41]</sup> y colaboradores reportaron la hidrogenación catalítica de adiponitrilo y dinitrilos aromáticos empleando como catalizador Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilizando dióxido de carbono supercrítico. El producto principal que se obtiene es la amina primaria.



**Esquema 11. Hidrogenación de dinitrilos aromáticos empleando CO<sub>2</sub> supercrítico**

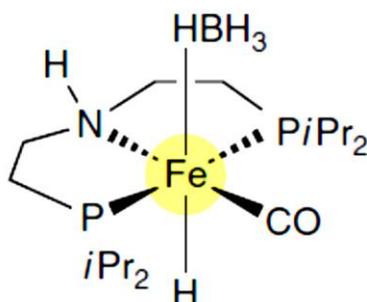
Esta reacción se llevó a cabo utilizando 5% de catalizador, presión de CO<sub>2</sub> de 8 MPa (1160 psi) y presión de H<sub>2</sub> de 4 MPa (580 psi), a una temperatura de 80°C durante 6 horas. Los resultados que obtuvieron se muestran en la **Tabla 3**.

**Tabla 3. Hidrogenación de dinitrilos aromáticos empleando CO<sub>2</sub> supercrítico empleando Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Dinitrilo	Conversión [%]	Selectividad[%] aminonitrilo
	96%	94%
	60%	53%
	51%	32%

Las conversiones de la hidrogenación de dinitrilos aromáticos en estas condiciones para formar el amino-nitrilo van de moderadas a buenas, se obtuvo un 94% de rendimiento en la hidrogenación de 1,4-dicianobenceno, para la hidrogenación de 1,3-dicianobenceno el rendimiento disminuye hasta 53% y para la reacción con 1,2-dicianobenceno se obtiene solo un 32% de rendimiento hacia la amina primaria, obteniéndose también otros productos. Esta disminución del rendimiento los autores lo atribuyen a efectos estéricos.<sup>[41]</sup> Sí bien con esta reacción se obtiene una moderada selectividad hacia la amina primaria, la obtención de CO<sub>2</sub> supercrítico requiere de instrumentación y equipos especializados para su extracción, en el que la fase de equilibrio entre disolvente/soluto es un sistema complejo haciendo que el diseño de las condiciones de extracción líquido-gas se dificulte. Así también el uso de alta presión de CO<sub>2</sub> conlleva a un costo mayor a comparación de una extracción líquido-líquido convencional.

Por otro lado, el grupo de M. Beller<sup>[42]</sup> recientemente estudió la hidrogenación selectiva de dinitrilos alifáticos y aromáticos, empleando como catalizador un complejo tipo *pincer* de hierro.



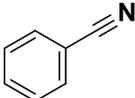
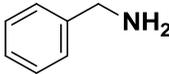
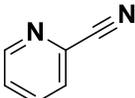
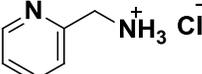
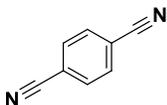
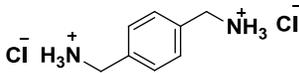
**Esquema 12. Complejo de Fe-PNP<sup>[42]</sup>**

Se estudiaron diversos nitrilos aromáticos en la reacción de hidrogenación con el complejo Fe-PNP, en la **Tabla 4** solo se muestran algunos ejemplos.

La reacción general se muestra a continuación.

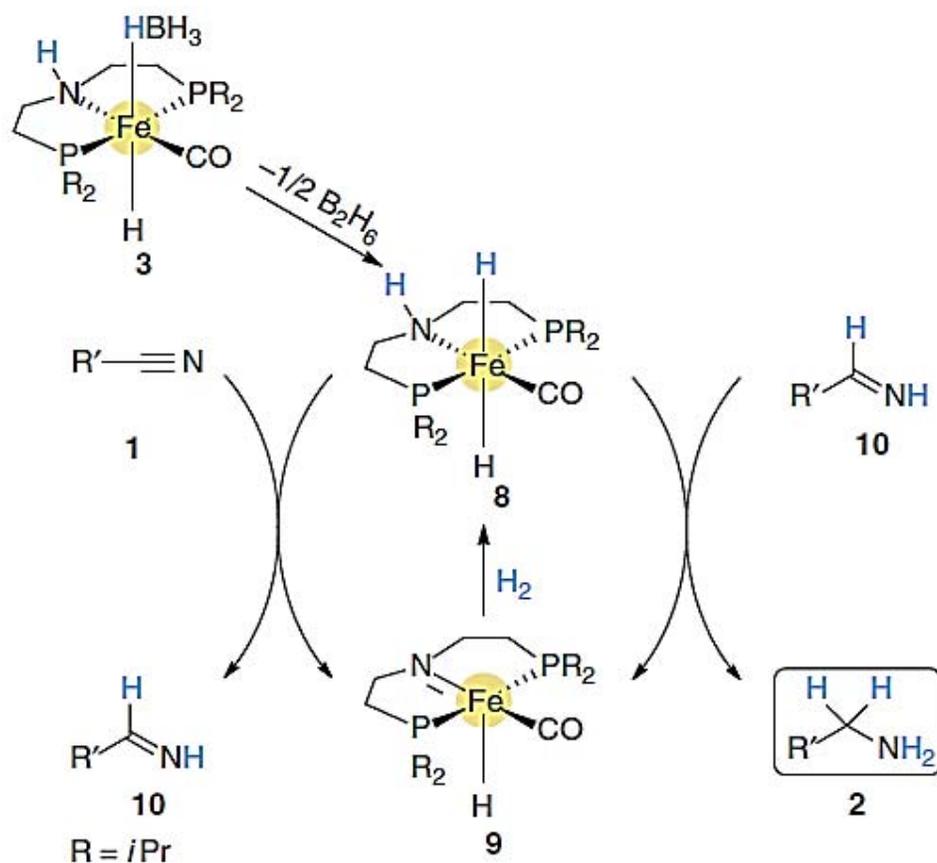


**Tabla 4. Hidrogenación de nitrilos aromáticos empleando el complejo Fe-PNP<sup>[43]</sup>**

Entrada	Sustrato	Temperatura	Producto	Rendimiento
1		70°C		97%
2		100°C		80%
3		100°C		85%

Para el caso de benzonitrilo (**entrada 1, Tabla 4**) se obtiene la amina primaria en buen rendimiento (97%). Cuando los sustratos fueron 2-cianopiridina (**entrada 2, Tabla 4**) y 1,4-dicianobenceno (**entrada 3, Tabla 4**) las conversiones fueron moderadas y el producto obtenido fue el cloruro de amonio correspondiente.

El mecanismo propuesto por los autores, con el cual explican la formación de la amina primaria empleando el catalizador de Fe-PNP es el siguiente:

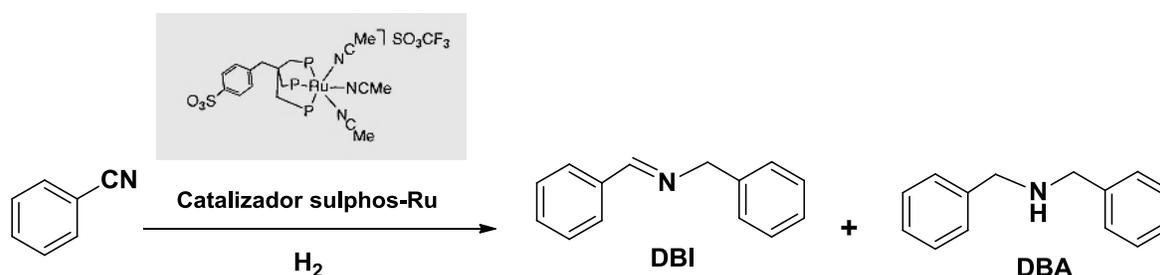


**Esquema 13. Mecanismo de reacción propuesto para la hidrogenación de nitrilos con el complejo de Fe-PNP<sup>[42]</sup>**

### 3.5 Hidrogenación catalítica de nitrilos empleando complejos de Ru

Como se ha mencionado anteriormente, la reducción de nitrilos se ha llevado a cabo utilizando diversos catalizadores de Ni, Co, Fe entre otros. Sin embargo, se han reportado varios estudios de hidrogenación de nitrilos utilizando complejos de rutenio y se ha observado que con el uso de este metal se pueden llevar a cabo procesos catalíticos con alta actividad y selectividad.

En el año 2000, Bianchini y Psaro<sup>[43]</sup> estudiaron la hidrogenación de benzonitrilo empleando como catalizador el complejo de  $[(\text{sulphos})\text{Ru}(\text{NCMe})_3](\text{OSO}_2\text{CF}_3)$ , la reacción se ilustra a continuación:

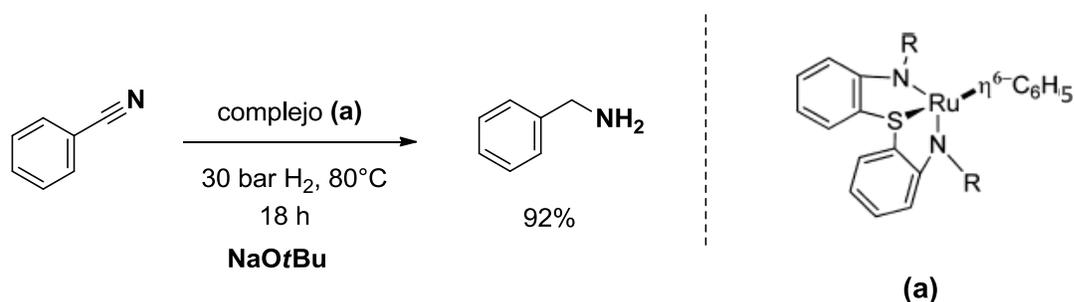


**Tabla 5. Hidrogenación de benzonitrilo con el catalizador Ru-sulphos<sup>[43]</sup>**

Entrada	Temperatura	Conversión	
		DBI	DBA
1	100°C	34%	65%
2	70°C	98%	-

Cuando la reacción se llevó a cabo a 100°C, utilizando como disolvente THF, el producto mayoritario fue la amina secundaria dibencilamina con un 65% de rendimiento (**entrada 1, Tabla 5**) y la amina primaria también fue observada en 34% (**entrada 2, Tabla 5**). Cuando la temperatura de la reacción se disminuyó a 70°C el sistema catalítico resultó ser más selectivo, pues solo se obtuvo la imina secundaria en muy buen rendimiento (98%), en ambas reacciones se utilizó una presión de H<sub>2</sub> de 30 bar (435 psi).

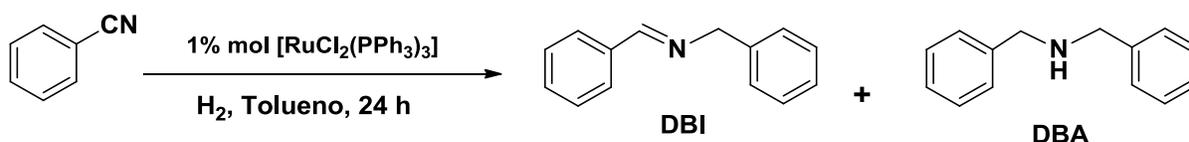
Dos años más tarde, el grupo de Hidai<sup>[44]</sup> sintetizó un nuevo complejo de rutenio, el cual contenía ligantes bis(diarilamido)/tioéter que resultó ser útil en la hidrogenación de benzonitrilo cuando éste es tratado con PCy<sub>3</sub>. (**Esquema 14**)



**Esquema 14. Hidrogenación de benzonitrilo con el complejo (a)<sup>[44]</sup>**

La reacción se llevó a cabo a 435 psi de H<sub>2</sub> (30 Bar), a 80°C por 18 horas. Cuando se adicionaba a la reacción la base NaO<sup>t</sup>Bu, se obtuvo como producto principal la bencilamina en un rendimiento de 92%.

Más adelante, Beller<sup>[18, 45]</sup> y colaboradores estudiaron la hidrogenación de benzonitrilo utilizando el precursor catalítico  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ , la reacción se realizó a  $120^\circ\text{C}$  y  $140^\circ\text{C}$ , a diferentes presiones de  $\text{H}_2$  durante 24 horas. Los productos obtenidos fueron la dibencilimina y la dibencilamina, estos se obtuvieron en moderadas conversiones (**Tabla 6**). Cuando se añadió 10% de  $\text{tBuOK}$  a la reacción, el producto principal fue la amina primaria.



**Tabla 6. Hidrogenación de benzonitrilo con  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$**

Entrada	Temperatura	Presión $\text{H}_2$	Conversión	Selectividad*	
				DBI	DBA
1	120°C	150 psi	55%	10%	45%
		360 psi	75%	15%	60%
		725 psi	70%	40%	30%
2	140°C	150 psi	55%	5%	50%
		360 psi	50%	5%	45%
		725 psi	50%	10%	40%

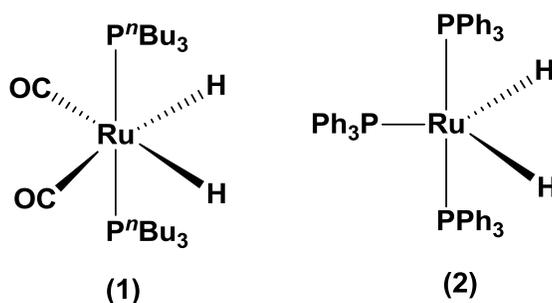
\*Rendimientos Cromatográficos

### Complejos Hidruro-Rutenio

Otros complejos de rutenio que han sido ampliamente utilizados para la hidrogenación de nitrilos son los complejos de Ru que contienen grupos *hidruro* en su estructura.

En 2004, Frediani<sup>[46]</sup> y colaboradores estudiaron la hidrogenación de benzonitrilo utilizando dos diferentes hidruros de rutenio como catalizador:

$[\text{RuH}_2(\text{CO})_2(\text{P}^n\text{Bu}_3)_2]$  (1),  $[\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_3]$  (2) (Esquema 15)



**Esquema 15. Complejos Hidruro-Rutenio<sup>[46]</sup>**

En la **Tabla 7** se muestran los resultados informados al utilizar estos precursores catalíticos. Como se observa, las conversiones son moderadas (40-60%), obteniéndose como producto mayoritario la amina secundaria en ambos casos. El catalizador (1) fue previamente preparado a partir del precursor  $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{PR}_3)_2]$ <sup>[47]</sup> adicionando  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  bajo una presión de  $\text{H}_2$  de 100 bar (1450 psi) y  $100^\circ\text{C}$  por 14 horas. El complejo  $[\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_3]$ <sup>[48]</sup> es también sintetizado previo a la reacción de hidrogenación a partir de  $\text{RuCl}_3$ ,  $\text{PPh}_3$  y  $\text{NaBH}_4$  en etanol a reflujo.

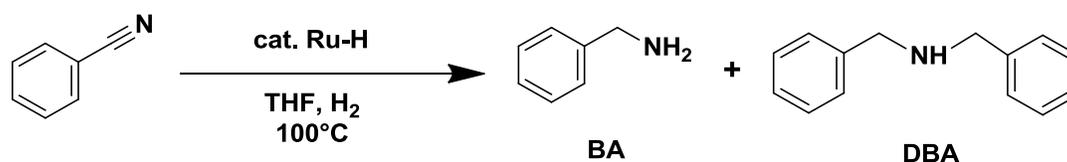
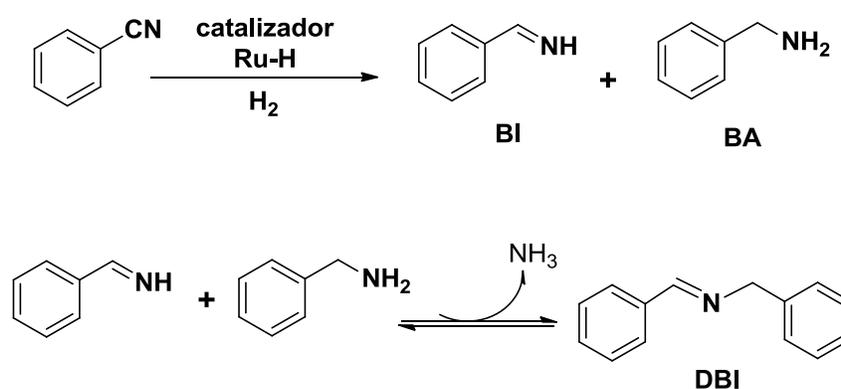


Tabla 7. Hidrogenación de benzonitrilo con hidruros de rutenio<sup>[46]</sup>

Catalizador	Presión H <sub>2</sub> (psi)	Conversión [%]	Selectividad [%]	
			BA	DBA
[RuH <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub> (P <sub>n</sub> Bu <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	735 psi	42%	12%	30%
[RuH <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	735 psi	61%	19%	42%

En 2010 el grupo de Sabo-Etienne<sup>[19]</sup> llevó a cabo el estudio de la hidrogenación de benzonitrilo utilizando el complejo de rutenio [RuH<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PCyp<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (PCyp<sub>3</sub>= Triciclopentilfosfina), el cual es previamente preparado en una síntesis adicional. Los productos obtenidos en esta reacción fueron la bencilamina (BA) y dibencilimina (DBI) como se muestra en el siguiente esquema.

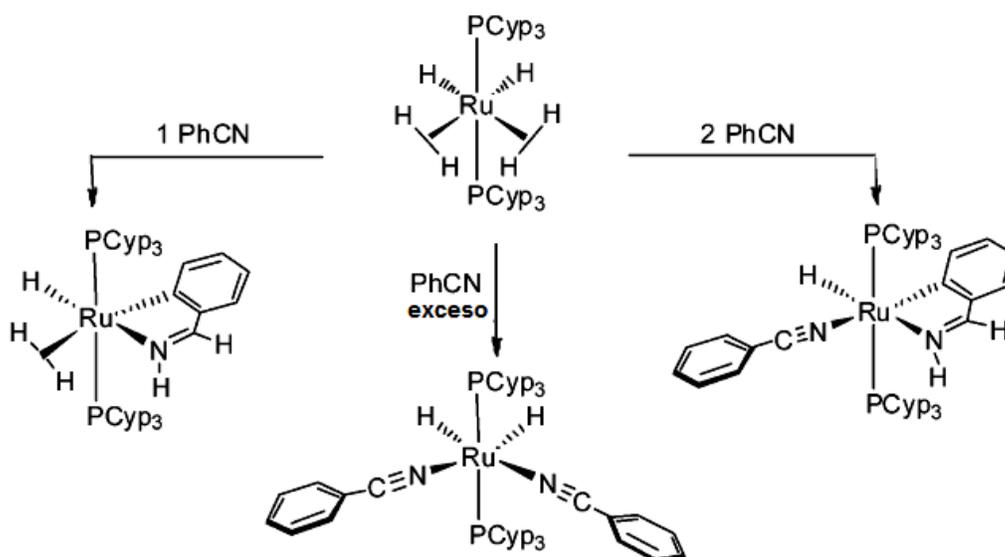


Esquema 16. Hidrogenación de Benzonitrilo con el complejo [RuH<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(PCyp<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>[19]</sup>

**Tabla 8. Optimización de la reacción de hidrogenación de benzonitrilo  $[\text{RuH}_2(\text{H}_2)_2(\text{PCyp}_3)_2]$**

Entrada	Disolvente	Conversión (%)		Selectividad (%)			
		2 h	24 h	2 h		24 h	
				BA	DBI	BA	DBI
1	Pentano	94	94	88	6	88	6
2	THF	56	96	53	3	95	1
3	Neat	84	97	0	84	86	11

\* Presión  $\text{H}_2$ : 3 Bar



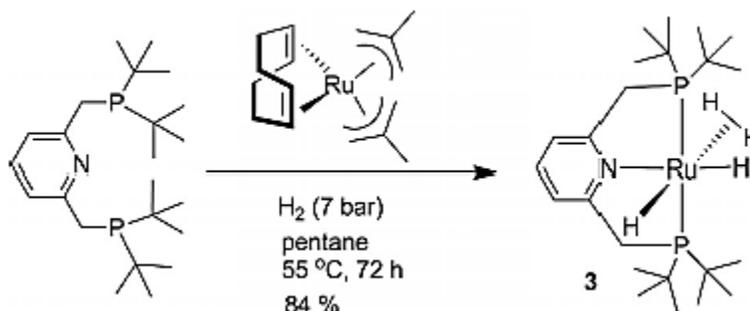
**Esquema 17. Posibles intermediarios en la hidrogenación de benzonitrilo con el complejo  $[\text{RuH}_2(\text{H}_2)_2(\text{PCyp}_3)_2]$ <sup>[19]</sup>**

Los experimentos se realizaron a diferentes tiempos de reacción, en la **Tabla 8** se muestran algunos resultados relevantes a 2 horas y 24 horas, obteniéndose conversiones de 56-97%. Cuando la reacción se lleva a cabo en condiciones *neat* (**entrada 3, tabla 8**), al tiempo de 2 horas el producto mayoritario fue la dibencilimina con 84% de rendimiento, sin embargo, cuando se agregó algún disolvente (pentano o THF) el producto mayoritario fue la bencilamina, a 2 h y 24 h de reacción.

En este estudio se logró identificar algunos posibles intermediarios formados en la reacción de hidrogenación al agregar un equivalente de benzonitrilo, dos equivalentes o un exceso (**Esquema 17**).

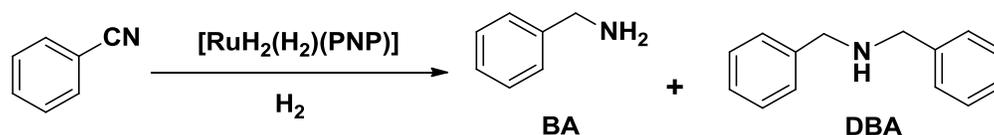
En 2011, el grupo de investigación de Leitner<sup>[20]</sup> llevó a cabo la hidrogenación catalítica de diversos nitrilos como benzonitrilo, 4-clorobenzonitrilo, 3,4-metoxibenzonitrilo, entre otros; empleando un complejo-hidruro no clásico de rutenio, el cual ya había sido reportado en 2007 por el mismo Leitner y Milstein.<sup>[49]</sup> Este complejo  $[\text{RuH}_2(\text{H}_2)(\text{PNP})]$  posee ligantes tridentados *pincer* PNP [2,6-bis(*tert*-butil-fosfanilmetil)piridina].

La síntesis del complejo se lleva a cabo como se muestra a continuación.



**Esquema 18. Síntesis del complejo  $[\text{RuH}_2(\text{H}_2)(\text{PNP})]$ <sup>[49]</sup>**

Los resultados obtenidos se muestran en la **Tabla 9**.



**Tabla 9. Resultados de la reacción de hidrogenación de benzonitrilo con el complejo  $[\text{RuH}_2(\text{H}_2)(\text{PNP})]$**

Entrada	Presión $\text{H}_2$	Tiempo [h]	Conversion [%]	Selectividad [%]	
				BA	DBA
1	360 psi	45	99	44	23
2	580 psi	45	98	46	25
3	1100 psi	45	99	59	20

Todas las reacciones se llevaron a cabo a  $130^\circ\text{C}$  durante 45 horas. Cuando la reacción se realiza a 1100 psi (75 Bar) de  $\text{H}_2$  (**entrada 3, Tabla 9**) se obtiene el mejor rendimiento hacia la bencilamina de 59% y 20% de dibencilamina.

Como se ha mencionado anteriormente, la formación de aminas se ha llevado a cabo mediante diversas reacciones, sin embargo, en muchas ocasiones se obtienen mezclas de aminas e iminas primarias y secundarias, por tanto, la búsqueda de sistemas catalíticos que ofrezcan una alta actividad y selectividad en la obtención de dichos productos resulta de gran interés para el presente trabajo.

# 4. Objetivos

## Objetivos Generales

Debido a la gran importancia y la amplia gama de aplicaciones que poseen las aminas, en el presente trabajo se planteó llevar a cabo la formación de aminas e iminas primarias y secundarias a partir de la hidrogenación catalítica de dinitrilos aromáticos utilizando como precursor catalítico  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ .

## Objetivos Particulares

- Lograr la reducción del grupo  $\text{C}\equiv\text{N}$  presente en los dinitrilos 1,4-dicianobenceno, 1,3-dicianobenceno y 1,2-dicianobenceno utilizando hidrógeno molecular como agente reductor y  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  como precursor catalítico.
- Establecer las condiciones óptimas de presión  $\text{H}_2$ , temperatura, tiempo de reacción y carga de catalizador para la reducción de los dinitrilos antes mencionados.
- Determinar si la catálisis se lleva a cabo vía homogénea o heterogénea mediante pruebas químicas y espectroscópicas.
- Comparar la reactividad entre los tres isómeros de dicianobenceno.

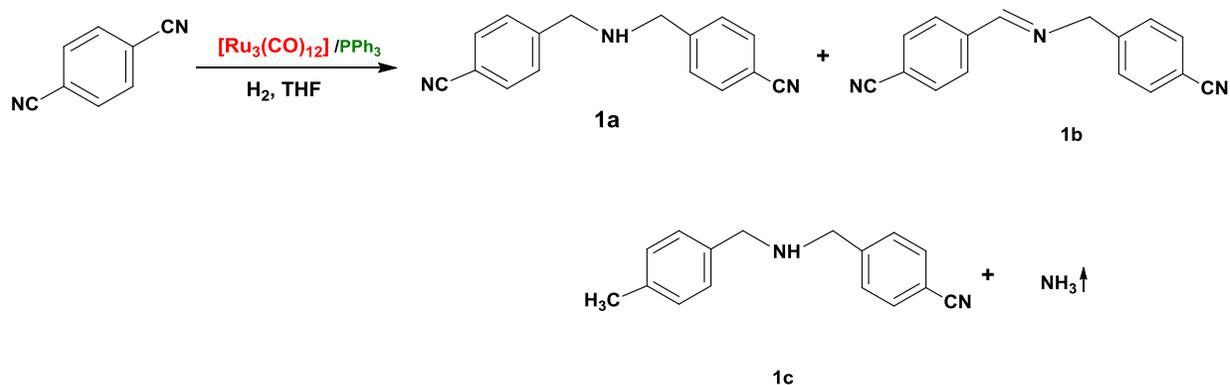
# 5. Hipótesis

## **Hipótesis**

Es posible llevar a cabo la reducción del grupo  $C\equiv N$  presente en 1,4-dicianobenceno, 1,3-dicianobenceno y 1,2-dicianobenceno, mediante el uso del complejo de rutenio  $[Ru_3(CO)_{12}]$  y trifenilfosfina ( $PPh_3$ ) como ligante auxiliar, para la obtención de aminas e iminas primarias o secundarias.

# **6. Resultados y discusión**

## 6.1 Hidrogenación de 1,4-dicianobenceno



Las condiciones iniciales que se probaron para esta reacción fueron las reportadas anteriormente para la hidrogenación de isómeros de dicianobenceno, catalizada con níquel.<sup>[40]</sup> Estas condiciones fueron 72 horas de tiempo de reacción, temperatura de 180°C y 150 psi de presión de H<sub>2</sub>. En esta primera reacción se empleó 0.1% mol del precursor catalítico [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>] y 5 equivalentes de PPh<sub>3</sub> (**entrada 1, Tabla 10**) donde se obtuvo un 98% de conversión con selectividad del 73% hacía la amina secundaria 4,4'-[iminobis(metilen)]bis-benzonitrilo (**1a**), 7% de la imina secundaria 4-[[[(4-cianofenil)metilen]amino]metil]-benzonitrilo (**1b**) y del producto 4-[[[(4-metilfenil)metil]amino]metil]-benzonitrilo (**1c**), se obtuvo el 14% de rendimiento. El 4% restante en la entrada 1 corresponde al *p*-cianotolueno. Cuando la carga de catalizador se incrementó a 0.5% mol (**entrada 2, Tabla 10**), la materia prima se consumió casi totalmente (conversión >99%), observándose trazas del sustrato 1,4-dicianobenceno. Se obtuvo un 81% de rendimiento de la amina secundaria correspondiente (**1a**), 5% de la imina secundaria (**1b**) y 8% del producto (**1c**) el cual disminuyó su rendimiento en comparación con el uso de 0.1% mol de precursor catalítico, esto puede atribuirse que al haber mayor

cantidad del precursor catalítico en la **entrada 2, Tabla 10** el consumo del sustrato sea más rápido hacia las hidrogenaciones parciales (imina) y totales (amina), favoreciendo el rendimiento de la amina secundaria **1a**. La formación del producto **1c** no fue tan efectiva en este caso, lo cual puede deberse a que la cantidad de ciclos catalíticos (TON) fue menor (200 ciclos) comparado con la **entrada 1, Tabla 10** (0.1% mol  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ ) la cual tuvo 720 ciclos, esto sugiere que al haber más ciclos, la amina **1a** e imina **1b** (como nuevos sustratos) tienen mayor probabilidad de reingresar al ciclo catalítico para favorecer la formación del producto **1c**.

**Tabla 10. Hidrogenación catalítica de 1,4- dicianobenceno variando la carga de precursor catalítico**

Entrada	%mol cat	Presión H <sub>2</sub>	Conversión	Selectividad*			TON	TOF (TON/h)
				1a	1b	1c		
<b>1</b>	0.1% mol	150 psi	97%	72%	7%	14%	720	13.4
<b>2</b>	0.5% mol	150 psi	99%	81%	5%	8%	200	2.7

Temperatura:180°C, Presión H<sub>2</sub>: 150 psi, 72 h

\*Rendimientos cromatográficos

### 6.1.1 Efecto del tiempo y temperatura de reacción

Se llevaron a cabo diversos experimentos en los cuales se estudió el efecto del tiempo y de la temperatura de la reacción.

**Tabla 11. Hidrogenación catalítica de 1,4- dicianobenceno variando la temperatura de reacción**

Entrada	Temp	Tiempo	Conversión	Selectividad*			
				1a	1b	1c	Otros productos
1	180°C	72 h	99%	81%	5%	8%	5%
2	140°C	72 h	99%	79%	8%	7%	5%
3	180°C	24 h	99%	93%	2%	4%	0%
4	140°C	24 h	>99%	>97%	2%	0%	0%

0.5% mol de catalizador, Presión H<sub>2</sub>: 150 psi

\*Rendimientos cromatográficos

-Otros productos: *p*-cianotolueno y amina primaria

Al realizar la reacción tanto a 72 horas (**Entrada 1 y 2, Tabla 11**) como a 24 horas (**Entrada 3 y 4, Tabla 11**) se observa la formación de la amina secundaria **1a** en mayor rendimiento, los productos **1b**, **1c** y otros subproductos se observan en menor medida, sin embargo, éstos se favorecieron cuando la reacción se llevó a cabo a 72 horas; pues al llevar la reacción a mayor tiempo es probable que los productos ya formados (amina secundaria **1a** e imina secundaria **1b**) reingresen ciclo catalítico como nuevo sustrato y se formen los otros productos (producto **1c** y *p*-cianotolueno).

**Tabla 12. Efecto de la temperatura en el TON y TOF**

Entrada	Temperatura	Rendimiento %	TON	TOF (TON/h)
1	180°C	Amina secundaria (93)	186	7.75
2	140°C	Amina secundaria (>97)	198	8.25

\*Reacción a 24 h, 150 psi H<sub>2</sub>

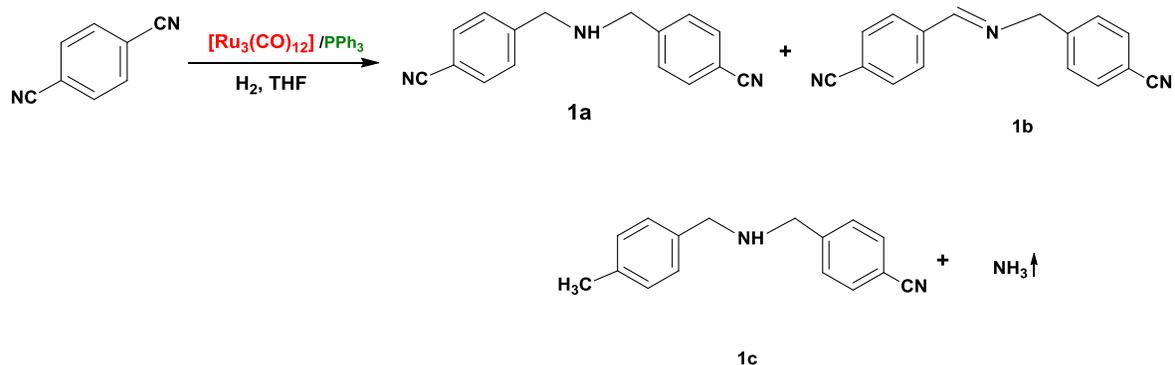
En la **Tabla 12** se observa que la actividad catalítica (**TON y TOF**) del precursor [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>] fue mayor cuando la reacción se llevó a 140°C (198 ciclos), a 180°C se observa que la actividad decae (186 ciclos) debido posiblemente a la descomposición de la especie catalíticamente activa.

El efecto del tiempo y la temperatura fueron determinantes para la formación selectiva de la amina secundaria 1a, pues se favoreció cuando la reacción se realizó a 140°C y 24 horas, por tanto a estas condiciones se utilizaron en las reacciones subsecuentes.

### 6.1.2 Efecto de la Presión

Se llevaron a cabo experimentos variando la presión de H<sub>2</sub>, pues se ha reportado en la literatura<sup>[21]</sup> que un cambio en la presión del sistema puede afectar la conversión y selectividad de la reacción.

Las presiones utilizadas en la reacción catalítica fueron 75 psi H<sub>2</sub> y 150 psi de H<sub>2</sub>, bajo las condiciones de temperatura y tiempo mostradas anteriormente.



**Tabla 13. Hidrogenación catalítica de 1,4- dicianobenceno variando la presión de H<sub>2</sub>**

Entrada	Temp	Presión H <sub>2</sub>	Conversión	Selectividad*			Otros productos
				1a	1b	1c	
1	180°C	75 psi	80%	60%	8%	2%	10%
2	180°C	150 psi	99%	81%	5%	8%	5%
3	140°C	75 psi	75%	30%	45%	0%	0%
4	140°C	150 psi	>99%	>97%	2%	0%	0%

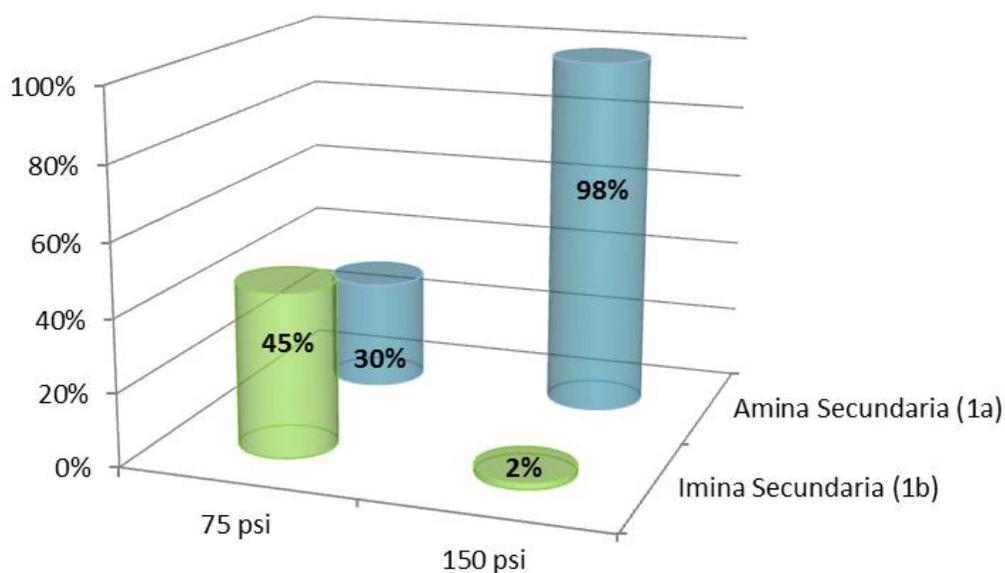
180°C y 72 h; 140°C y 24 h

-Otros productos: *p*-cianotolueno y amina primaria

En la **Tabla 13** se observa que al realizar las reacciones a 75 psi de H<sub>2</sub> (**entrada 1 y 3**) las conversiones son menores en comparación con el uso de 150 psi de H<sub>2</sub> (**entrada 2 y 4**). Esta disminución en la conversión puede deberse a que al haber menor presión de H<sub>2</sub> en el sistema la regeneración del catalizador es menos efectiva, por tanto la hidrogenación de la materia prima no es completa.

En la **gráfica 1** se comparan los resultados obtenidos a 75 psi vs. 150 psi H<sub>2</sub> (condiciones: 140°C y 24 h). A 150 psi H<sub>2</sub> se observó la formación mayoritaria de la amina secundaria **1a**. Cuando se utilizó una presión de 75 psi H<sub>2</sub> se obtuvo una mezcla de los productos **1a** y **1b**, con un mayor rendimiento (45%) se observa la imina secundaria **1b** debido a que a esta presión no hay suficiente H<sub>2</sub> disponible para llevar a cabo la reducción total de la imina hacia la amina secundaria.

**Gráfica 1: Influencia de la presión de H<sub>2</sub> en la hidrogenación de 1,4-dicianobenceno (Condiciones: 140°C y 24 h)**



### 6.1.3 Efecto de la carga de catalizador

Otra de las variables importantes en el estudio de las reacciones catalíticas es la cantidad de catalizador utilizado. Se realizaron algunas pruebas variando el porcentaje de catalizador para observar el efecto en la conversión y en la selectividad de los productos. Los resultados obtenidos se muestran en la **Tabla 14**.

**Tabla 14. Hidrogenación catalítica de 1,4- dicianobenceno variando la carga de catalizador**

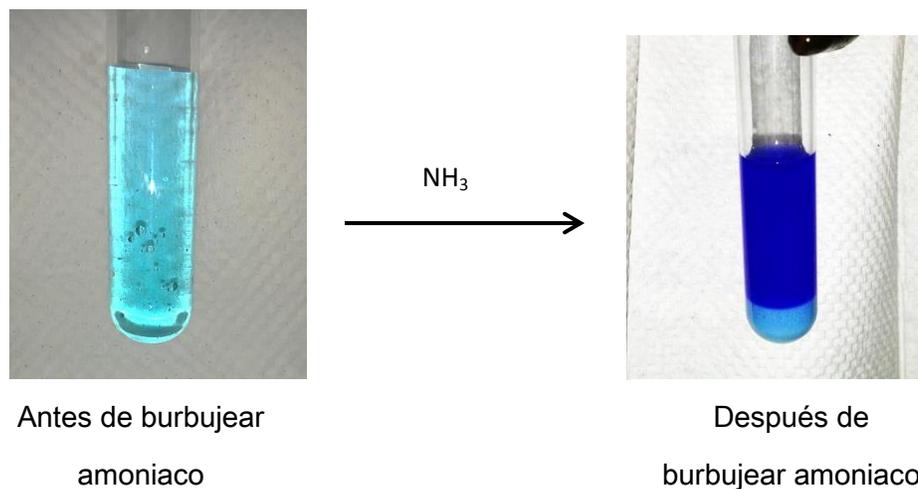
Entrada	% mol cat	Conversión	Selectividad*		TON	TOF (TON/h)
			1a	1b		
1	0.1%	86%	39%	47%	171	7.1
2	0.25%	95%	18%	77%	189	7.9
3	0.5%	>99%	97%	2%	198	8.25

\*140°C, 150 psi H<sub>2</sub>, 24 h

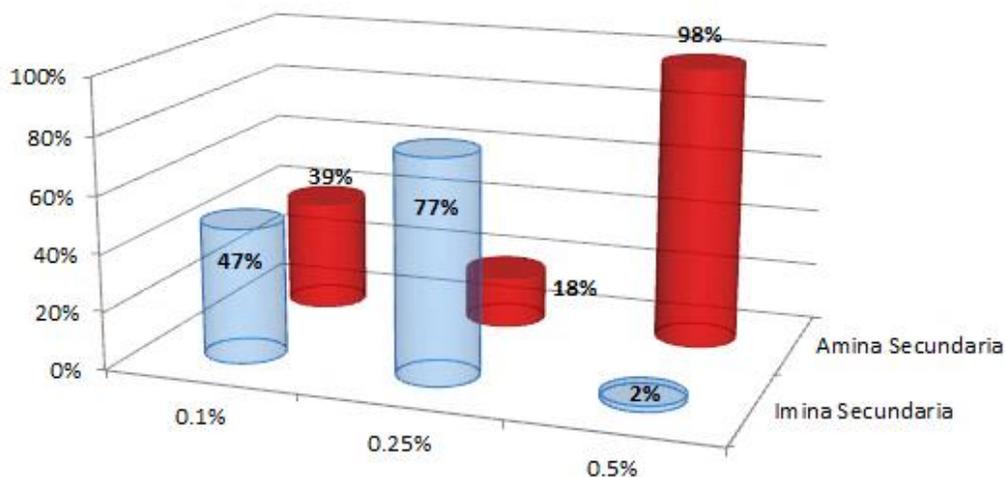
Los experimentos se llevaron a cabo en las condiciones previamente optimizadas, es decir; 140°C, 150 psi H<sub>2</sub> durante 24 horas. Como se puede observar en todos los casos se logró obtener solo los productos **1a** (amina secundaria) y **1b** (imina secundaria), el producto **1c** y el producto de reducción de nitrilo *p*-cianotolueno no fueron observados. En todos los caso se realizó la prueba con CuSO<sub>4</sub> para confirmar la presencia de amoniaco en el medio de reacción, la prueba es positiva cuando la disolución cambia de color azul claro a azul eléctrico (**Figura 1**), que

corresponde a la formación del complejo  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ . Para las tres reacciones esta prueba fue positiva.

**Figura 1. Prueba con  $\text{CuSO}_4$**



En la **entrada 1** de la **Tabla 14** se presenta el experimento utilizando 0.1% mol del precursor catalítico  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ , en este primer caso se obtuvo un 86% de conversión, obteniéndose una mezcla de los productos **1a** (39%) y **1b** (47%), al aumentar la carga de precursor catalítico a 0.25% mol (**entrada 2, Tabla 14**) se observa que la conversión aumenta a 95% y la selectividad se ve favorecida hacia la formación de la imina secundaria correspondiente **1b** en un 77% de rendimiento, la amina secundaria se formó solo en un 18%. Al seguir aumentando la carga de precursor catalítico a 0.5% mol (**entrada 3, Tabla 14**) se observa >99% de conversión donde ahora la formación de la amina secundaria (**1a**) se vio ampliamente favorecida, observándose en >97% de rendimiento y obteniéndose solo 2% de la imina secundaria.

**Gráfica 2: Variación de la carga de precursor catalítico**

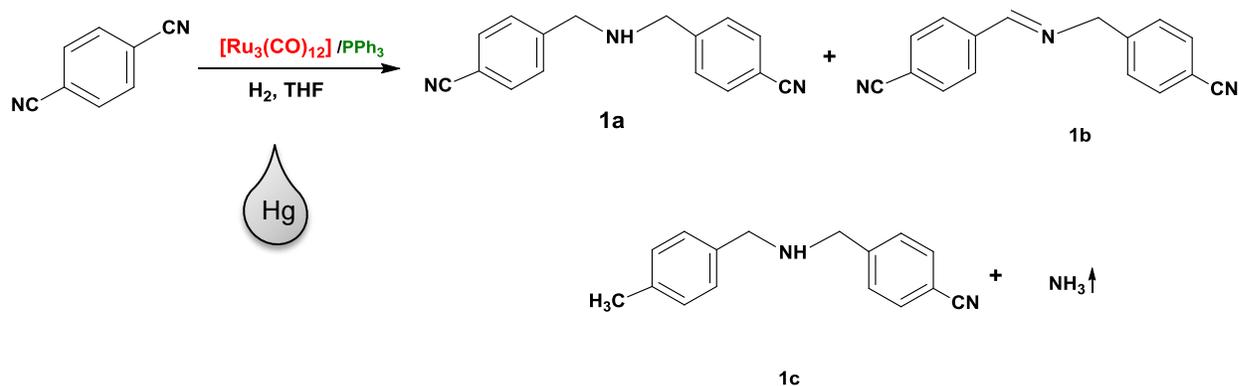
En la **gráfica 2** se comparan los tres experimentos, las barras azules representan el porcentaje de la imina secundaria (**1b**) y las barras rojas representan el porcentaje de la amina secundaria (**1a**). Cuando se utilizó 0.1% mol de  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  la conversión de la materia prima no fue total, pues al usar una baja cantidad de precursor catalítico la formación de la especie catalíticamente activa no fue óptima. Cuando se aumentó la carga del precursor catalítico a 0.25% mol la conversión de la reacción también aumentó, la materia prima fue consumida casi en su totalidad, sin embargo, el producto que se observó en mayor rendimiento fue la imina secundaria, si bien al haber más precursor la conversión del sustrato fue más rápida que al utilizar 0.1% mol, la condensación de la imina hacia la amina secundaria no se favoreció probablemente debido al tiempo de reacción.

Posteriormente, al haber mayor cantidad de precursor catalítico (0.5% mol) se propició el consumo del sustrato mucho más rápido, de tal forma que al mantener el resto de las condiciones constantes, ahora se favorece más la hidrogenación hacia la formación de la amina secundaria.

### 6.1.4 Pruebas de homogeneidad

Debido a que el cúmulo de  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  ha sido usado en la formación de nanopartículas metálicas activas en catálisis<sup>[50]</sup>, es necesario establecer si la reacción se lleva a cabo mediante catálisis homogénea o heterogénea. Una de las pruebas comúnmente usada es la prueba de mercurio, ésta consiste en adicionar una gota de  $\text{Hg}(0)$  al medio de reacción. Si llegará a existir la formación de nanopartículas metálicas, éstas serían amalgamadas por el  $\text{Hg}(0)$ , disminuyendo o inhibiendo la actividad catalítica de las nanopartículas, lo cual se reflejaría en una disminución de la conversión de la reacción. En cambio, si la conversión no disminuye se puede concluir que la catálisis va vía homogénea.

Esta prueba se realizó con el sustrato modelo 1,4-dicianobenceno, los resultados obtenidos se muestran en la **Tabla 15**.



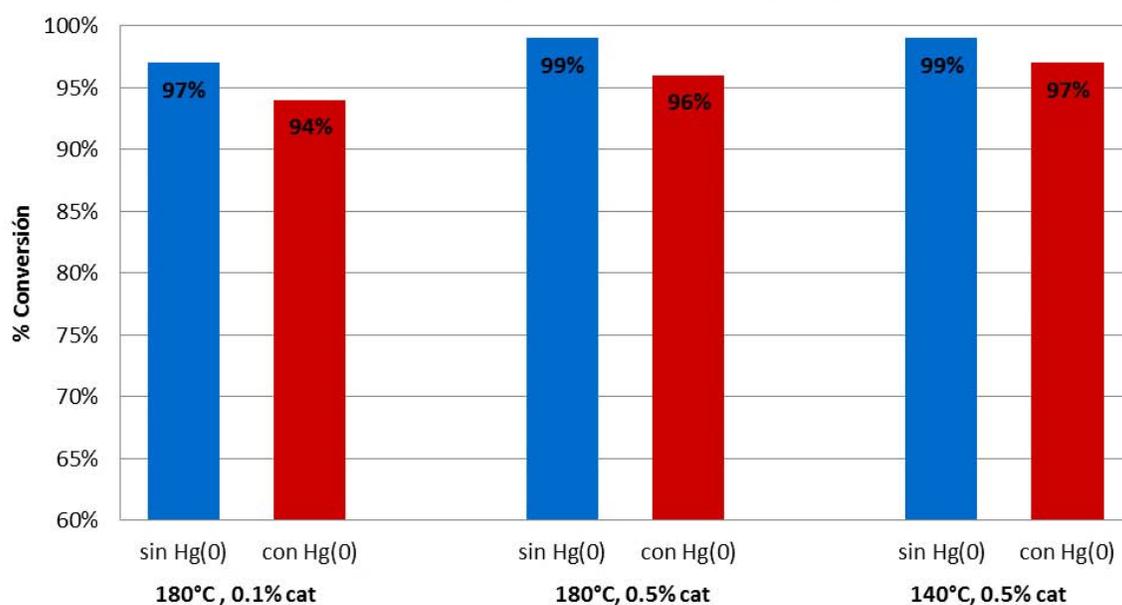
**Tabla 15. Pruebas de homogeneidad**

Entrada	Temp	% mol [Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> ]		Conversión	Selectividad*		
					1a	1b	1c
1	180°C	0.1%	Sin gota de Hg(0)	97%	72%	7%	14%
2	180°C	0.1%	Con gota de Hg(0)	94%	73%	4%	17%
3	180°C	0.5%	Sin gota de Hg(0)	99%	81%	6%	7%
4	180°C	0.5%	Con gota de Hg(0)	96%	83%	3%	3%
5	140°C	0.5%	Sin gota de Hg(0)	>99%	>97%	2%	0%
6	140°C	0.5%	Con gota de Hg(0)	97%	95%	2%	0%

De manera general, se observa que al agregar la gota de mercurio en el medio de reacción las conversiones no disminuyen significativamente. En la entrada 2 de la tabla anterior se muestran los resultados obtenidos al agregar una gota de Hg(0) en el medio de reacción de la hidrogenación de 1,4-dicianobenceno con 0.1% de precursor catalítico [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>]/PPh<sub>3</sub>, 150 psi de presión de H<sub>2</sub>, a 180°C durante 72 horas; se observa un 94% de conversión, el cual es solo 3% menor que en el experimento sin gota de Hg(0) (**entrada 1, Tabla 15**) (97% conversión), los rendimientos de los productos obtenidos no varían en gran medida. Cuando la carga de precursor catalítico se aumentó a 0.5% (**entrada 4, Tabla 15**) la conversión en el experimento con gota de Hg(0) fue de 96%, el cual es 3% menor

que el experimento sin gota de mercurio. También se realizó la prueba de gota de mercurio bajo las condiciones optimizadas (140°C, 24 horas y 0.5% mol de precursor catalítico), para este caso la disminución de la conversión no es significativa, pues se obtiene un 97% de conversión, 2% menor que la prueba sin gota de mercurio.

**Gráfica 3. Pruebas de homogeneidad**

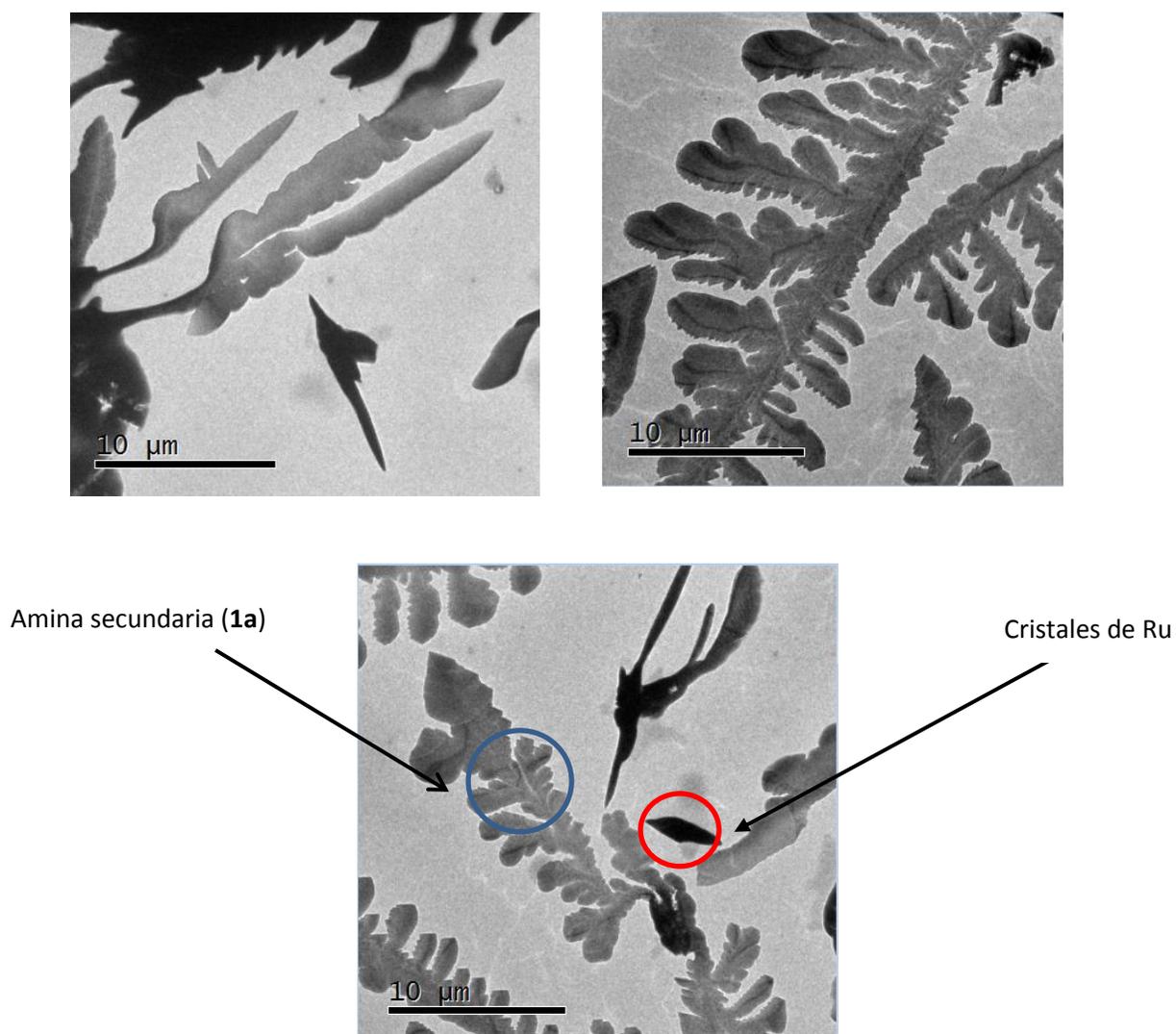


Cómo se observa en la **gráfica 3**, el agregar una gota de mercurio en el medio de reacción la conversión de la materia prima en cada una de las reacciones no se ve afectada significativamente, y la disminución en el porcentaje de la conversión es mínima.

Considerando los resultados obtenidos en las pruebas con gota de mercurio se puede decir que la reacción se lleva a cabo mediante catálisis homogénea, sin

embargo, para corroborar esto se obtuvieron micrografías de las mezclas de reacción mediante Microscopía de Transmisión Electrónica.

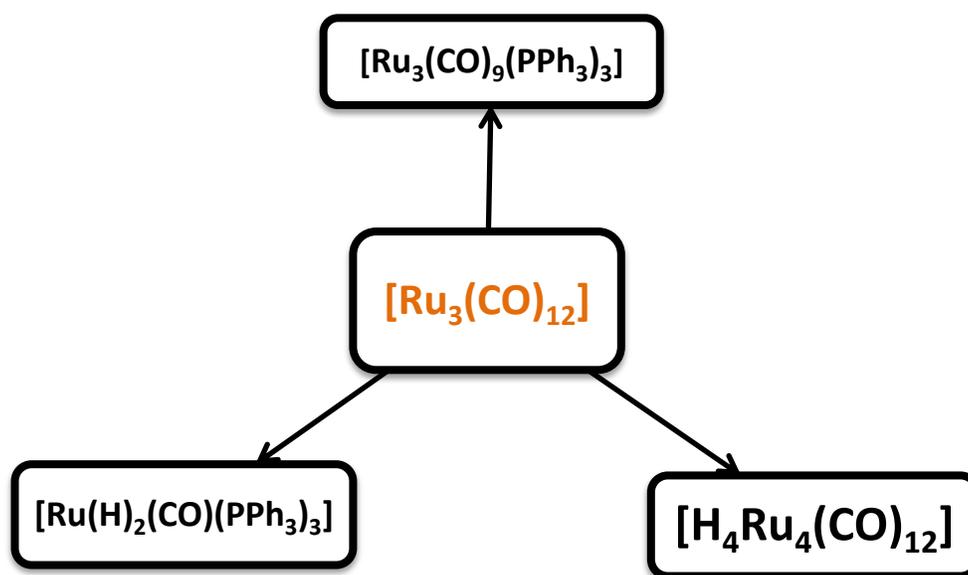
En la **Figura 2** se muestran las micrografías obtenidas, donde se observa la ausencia de nanopartículas metálicas, lo que se logra observar son cristales de tamaño micrométrico que corresponden al precursor catalítico y al producto obtenido mayoritariamente (amina secundaria **1a**). Con estas pruebas se puede confirmar que la reacción se lleva vía catálisis homogénea.



**Figura 2. Micrografías obtenidas mediante TEM**

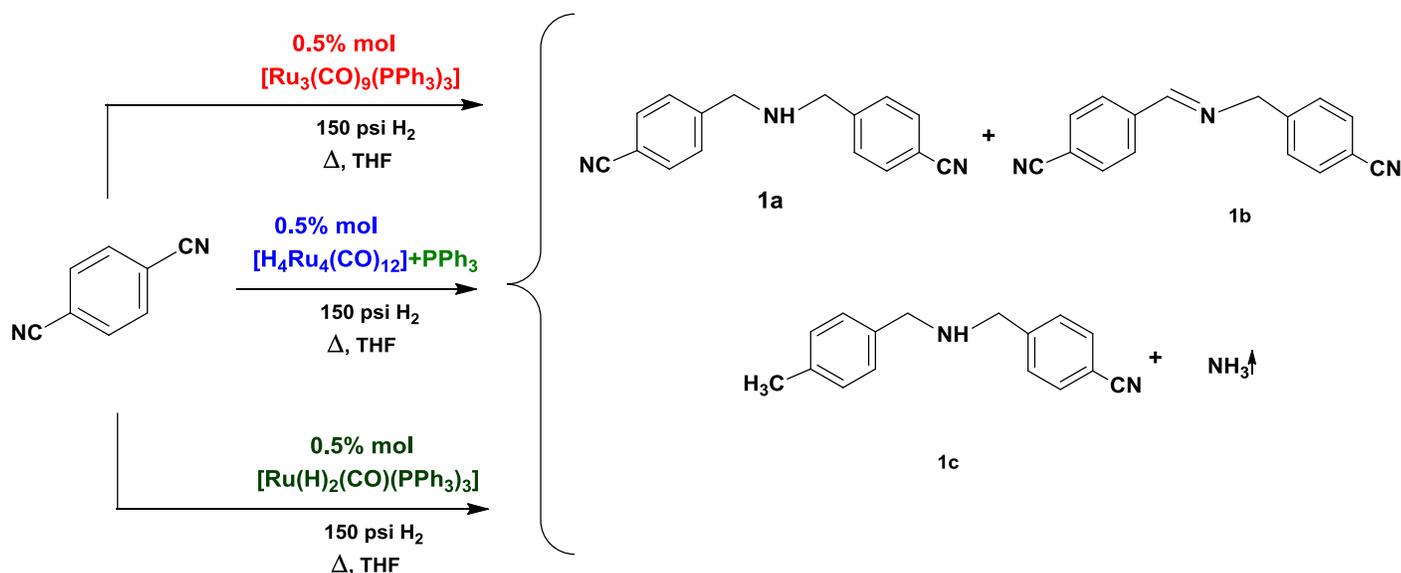
### 6.1.4 Posibles precursores catalíticos

De acuerdo con los resultados mostrados anteriormente en las pruebas de Hg(0) y debido a que mediante Microscopía de Transmisión Electrónica no se observó la presencia de nanopartículas (NPs) de rutenio, se puede concluir que la reacción se lleva vía catálisis homogénea, por tanto se llevó a cabo la búsqueda de la especie probable que inicia la catálisis, la cual se forma a partir del precursor catalítico  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ , el ligante  $\text{PPh}_3$  y el agente reductor  $\text{H}_2$ . Una gran variedad de complejos pueden ser formados a partir de la mezcla de este cúmulo de rutenio,  $\text{PPh}_3$  e hidrógeno gas. [51] Por tanto, se propusieron tres complejos posibles que se podrían formar para dar inicio a la catálisis. Estos complejos fueron sintetizados independientemente, y posteriormente fueron usados en la catálisis en lugar del precursor catalítico  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ . Los complejos propuestos son los siguientes:



Estos complejos fueron sintetizados de manera independiente de acuerdo a lo informado en la literatura, lo cual se explica a detalle en la sección experimental.

Cada uno de estos complejos se agregó al medio de reacción sustituyendo al precursor original  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  en las condiciones en las que se obtuvieron los mejores resultados. Las reacciones que se llevaron a cabo con los complejos se muestran en el **esquema 19**. La primera reacción que se muestra se realizó utilizando 0.5% de  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)_3]$ , a una presión de 150 psi  $\text{H}_2$ , calentando a  $180^\circ\text{C}$  y  $140^\circ\text{C}$  empleando THF como disolvente, a esta reacción no se le agregó  $\text{PPh}_3$  adicional. En la segunda reacción se probó el complejo  $[\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]$  utilizando igualmente 0.5% mol de este, presión de 150 psi  $\text{H}_2$ , temperatura de  $180^\circ\text{C}$  y  $140^\circ\text{C}$  y adicionando 5 equivalentes de  $\text{PPh}_3$ . En la última reacción se usó el complejo hidruro  $[\text{Ru}(\text{H})_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$  (0.5% mol) empleando las mismas condiciones que en los dos casos anteriores (150 psi  $\text{H}_2$ ,  $180^\circ\text{C}$  y  $140^\circ\text{C}$ , THF) y no le fue agregada  $\text{PPh}_3$  adicional. Así también en el esquema se muestran los principales productos observados.



**Esquema 19. Hidrogenación de 1,4-dicianobenceno empleando catalizadores de rutenio**

En la **Tabla 16** siguiente se muestran las conversiones de reacción y los rendimientos de los productos que se obtuvieron al utilizar los complejos antes mencionados y su comparativo con el precursor original  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ .

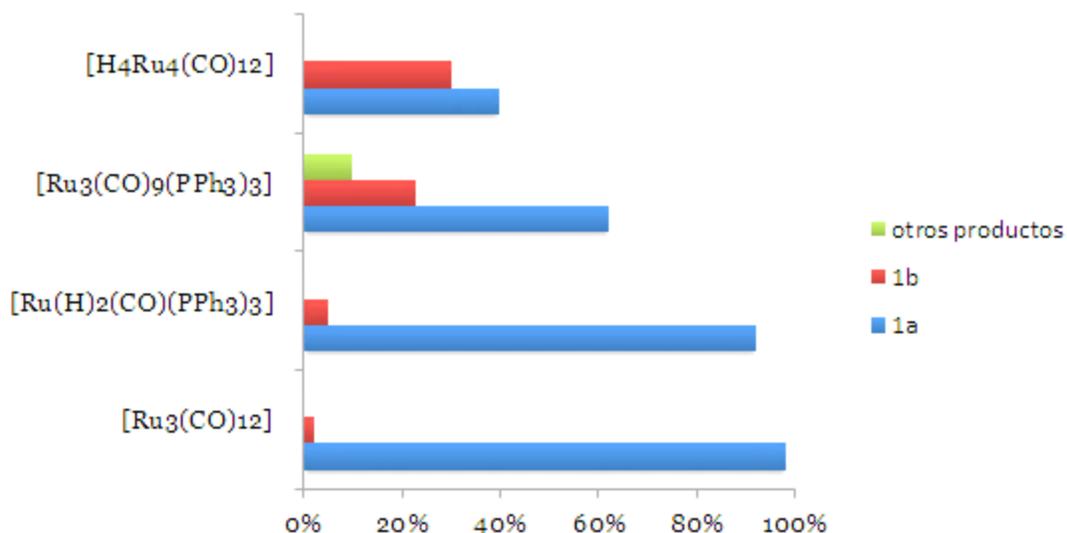
**Tabla.16 Uso de diversos precursores catalíticos**

Entrada	Complejo	Temp	Conversión	Selectividad*			
				1a	1b	1c	Otros productos
1	$[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$	180°C	99%	82%	6%	7%	4%
		140°C	>99%	98%	2%	0%	0%
2	$[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)_3]$	180°C	97%	40%	10%	25%	20%
		140°C	95%	62%	23%	0%	10%
3	$[\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]$	180°C	80%	15%	10%	25%	30%
		140°C	70%	40%	30%	0%	0%
4	$[\text{Ru}(\text{H})_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$	180°C	95%	85%	8%	2%	0%
		140°C	97%	92%	5%	0%	0%

\*Rendimientos Cromatográficos

Presión  $\text{H}_2$ = 150 psi Condiciones: 180°C y 72 h; 140°C y 24 h

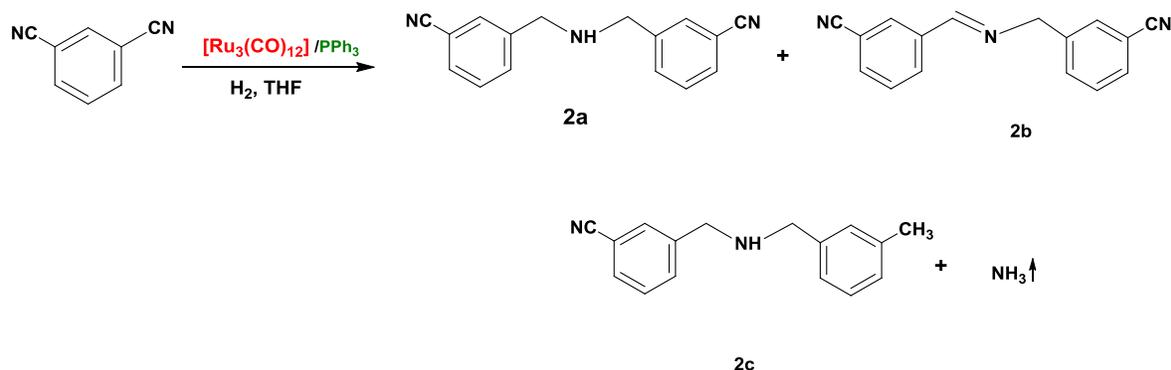
**Gráfica 4. Uso de diversos precursores catalíticos  
(condiciones: 140°C, 150 psi H<sub>2</sub>, 24 h)**



Como se observa en la **gráfica 4**, de los tres complejos propuestos, el [Ru(H)<sub>2</sub>(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (**entrada 4, Tabla 16**) resultó ser el más activo en la hidrogenación catalítica de 1,4-dicianobenceno y fue el que mostró conversiones y rendimientos similares a los obtenidos con el sistema original de [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>]/PPh<sub>3</sub>. Debido a esto, se propone que este complejo [Ru(H)<sub>2</sub>(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] sea una de las especies activas que se forman a partir de [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>]/PPh<sub>3</sub> y por tanto un posible iniciador del ciclo catalítico.

## 6.2 Hidrogenación catalítica de 1,3-dicianobenceno

Debido a los interesantes resultados obtenidos con 1,4-dicianobenceno como sustrato modelo, se decidió emplear otros sustratos como 1,3-dicianobenceno. Los resultados obtenidos se muestran a continuación.



**Tabla 17. Resultados de la hidrogenación catalítica de 1,3-dicianobenceno**

Entrada	Tiempo (h)	Temp	Presión H <sub>2</sub>	Conversión	Selectividad			
					2a	2b	2c	Otros productos
1	24 h	140°C	150 psi	93%	71%	22%	0%	0%
2	24 h	140°C	75 psi	50%	30%	20%	0%	0%
3	72 h	180°C	150 psi	99%	69%	4%	16%	10%
4*	24 h	140°C	150 psi	97%	90%	7%	0%	0%

\*Catalizador  $[\text{Ru}(\text{H})_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$

Rendimientos cromatográficos

Otros productos: *m*-cianotolueno y amina primaria

La reacción de hidrogenación de 1,3-dicianobenceno se llevó a cabo en las mismas condiciones que para el sustrato 1,4-dicianobenceno. De manera general se observa que cuando se usó 150 psi H<sub>2</sub> se obtuvieron buenas conversiones ya sea a 72 h o 24 h, el producto mayoritario fue la amina secundaria en todos los casos. Cuando la reacción se realizó a 24 h (**entrada 1, 2 y 4, Tabla 17**) se observa que no hubo formación de subproductos (**2c y m-cianotolueno**) en cambio cuando la reacción se llevó a 72 h (**entrada 3, Tabla 17**) se observa la formación de los productos **2a y 2b** y de los subproductos **2c y m-cianotolueno**, esto puede atribuirse al tiempo de reacción (72 h), pues al llevar la reacción a mayor tiempo es probable que los productos como amina e imina secundaria reingresen al ciclo catalítico como nuevas materia primas para formar los subproductos.

### 6.3 Hidrogenación catalítica de 1,2-dicianobenceno

Otro sustrato que se probó en la reacción de hidrogenación catalítica fue el 1,2-dicianobenceno. Como se mostró en la sección de antecedentes, se sabe que este compuesto muestra baja o nula reactividad frente a reacciones de hidrogenación, por lo que el estudio de este sustrato bajo el sistema catalítico [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>]/PPh<sub>3</sub> resulta de gran interés. Sin embargo, bajo este sistema catalítico y bajo las condiciones de reacción utilizadas anteriormente para los otros sustratos, no se muestra conversión de la materia prima hacia algún producto.



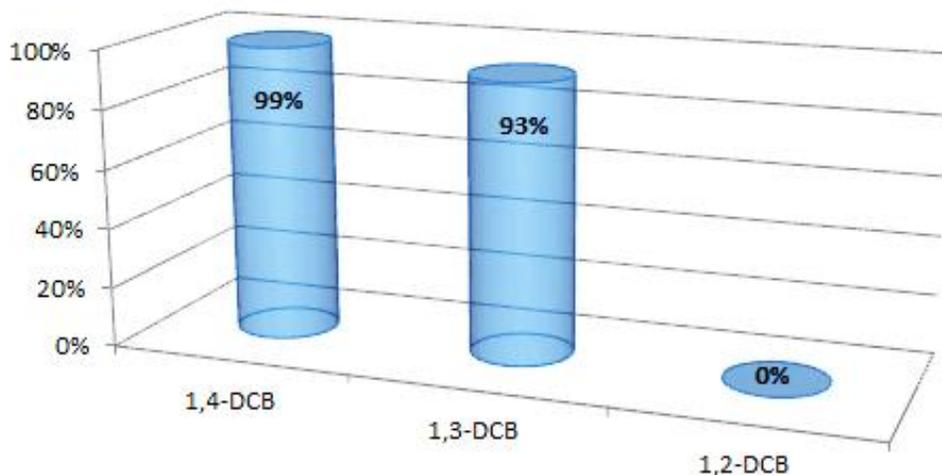
**Tabla 18. Resultados de la hidrogenación catalítica de 1,2-dicianobenceno**

Entrada	Temp	%mol Cat.	Tiempo	Conversión	Selectividad		
					3a	3b	3c
1	140°C	0.5%	24 h	0%	0%	0%	0%
2	180°C	0.1%	72 h	0%	0%	0%	0%
3	180°C	0.5%	72h	0%	0%	0%	0%
4*	140°C	0.5%	24 h	0%	0%	0%	0%

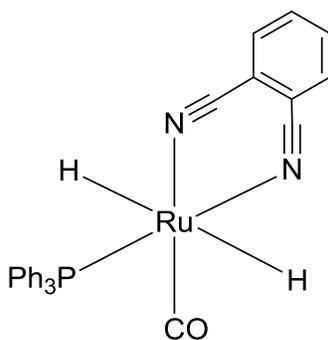
\*Catalizador  $[\text{Ru}(\text{H})_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$   
Rendimientos cromatográficos

A continuación se presenta una gráfica donde se compara la reactividad de los tres diferentes sustratos frente a la hidrogenación catalítica. La tendencia es que la conversión disminuye al cambiar de una materia prima a otra. Por tanto, se observa que existe una relación entre la reactividad de los sustratos con las sustituciones del grupo *ciano* en el anillo aromático.

**Gráfica 5. Reactividad de los dinitrilos aromáticos frente a la hidrogenación catalítica (Condiciones: 140°C, 150 psi H<sub>2</sub>, 24 h)**



Una propuesta es que al coordinarse el sustrato 1,2-dicianobenceno al complejo  $[\text{Ru}(\text{H})_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$  se formen complejos cada vez más estables que impidan la reactividad hacia la reducción de los grupos  $\text{C}\equiv\text{N}$  (Figura 3). En el 1,3-dicianobenceno es probable que esta estabilidad sea menor que en el 1,2-dicianobenceno, ya que el 1,3-DCB si se redujo. El 1,4-dicianobenceno presentaría mucha menor estabilidad, lo que es consistente con los resultados observados, ya que este sustrato es el que mejor conversión exhibe.

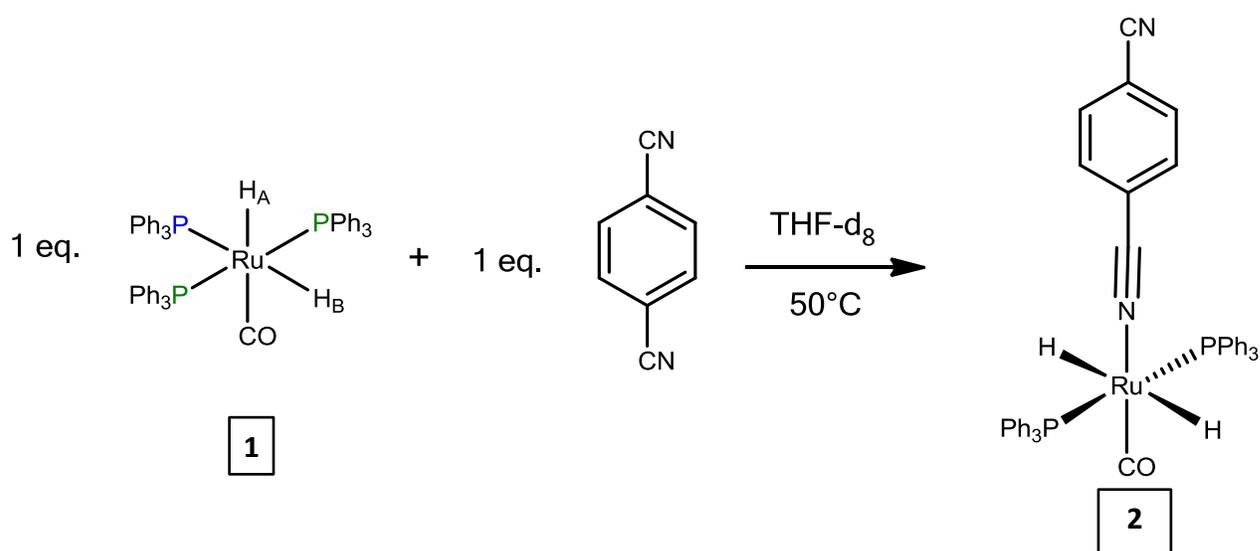


**Figura 3. Posible complejo que inhibe la hidrogenación de 1,2-dicianobenceno**

## 6.4 Experimentos Estequiométricos

Cuando se probó el precursor catalítico  $[\text{Ru}(\text{H})_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$  se obtuvo una muy buena conversión y una alta selectividad hacía la amina secundaria, por tanto este complejo fue elegido para realizar experimentos estequiométricos, haciendo un seguimiento espectroscópico por  $^1\text{H}$ -RMN (Figura 5) y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN (Figura 6).

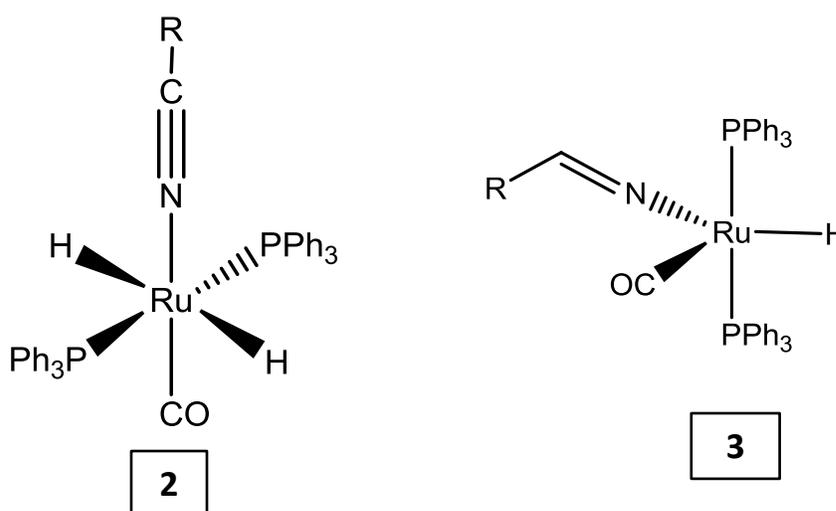
El experimento estequiométrico que se llevó a cabo fue el siguiente:



**Esquema 20. Posible formación de la especie 2 en el experimento estequiométrico**

En la **Figura 5** se muestra el seguimiento de reacción del experimento estequiométrico en  $^1\text{H}$ -RMN (zona de hidruros) y en la **Figura 6** se presenta el espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN.

El experimento **E1** (**Figura 5**) se llevó a cabo a temperatura ambiente, observando en  $^1\text{H}$ -RMN únicamente las señales del complejo **1**  $[\text{Ru}(\text{H})_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ , las cuales aparecen entre -6.78 ppm y -9.07 ppm. En resonancia de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  las señales correspondientes al complejo **1** se observan en 57.22 ppm y 44.86 ppm. Al aumentar la temperatura a  $50^\circ\text{C}$  y después de 1 hora de calentamiento (Experimento **E2**) en  $^1\text{H}$ -RMN aparece un triplete en -10.48 ppm ( $J=21$  Hz) y en  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN se observa una nueva señal en 52.83 ppm, estas señales fueron atribuidas al complejo **2**. Después de 2 horas de calentamiento (Experimento **E3**) un nuevo triplete es observado en  $^1\text{H}$ -RMN, el cual aparece en -11.71 ppm ( $J=18$  Hz) y en  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN una señal en 54.35 ppm, atribuidas al complejo **3**. En el Experimento **E4** (3 horas de calentamiento), las señales que corresponden al complejo **1** disminuyen su intensidad, en tanto las señales atribuidas a los complejos **2** y **3** se intensifican. Las estructuras propuestas para los complejos **2** y **3** se muestran en la **Figura 4**.



**Figura 4. Especies propuestas para la señales  $\boxed{2}$  y  $\boxed{3}$**

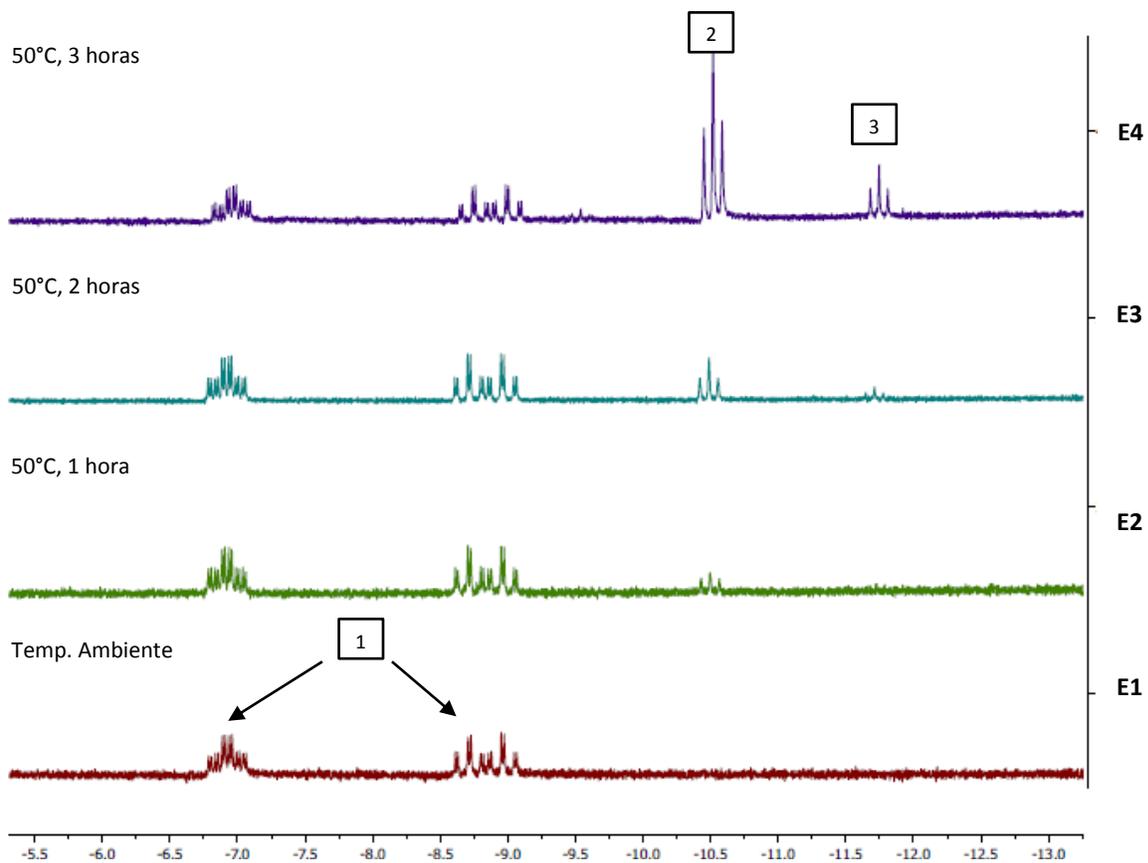


Figura 5: Espectros de  $^1\text{H}$ -RMN del experimento estequiometrico

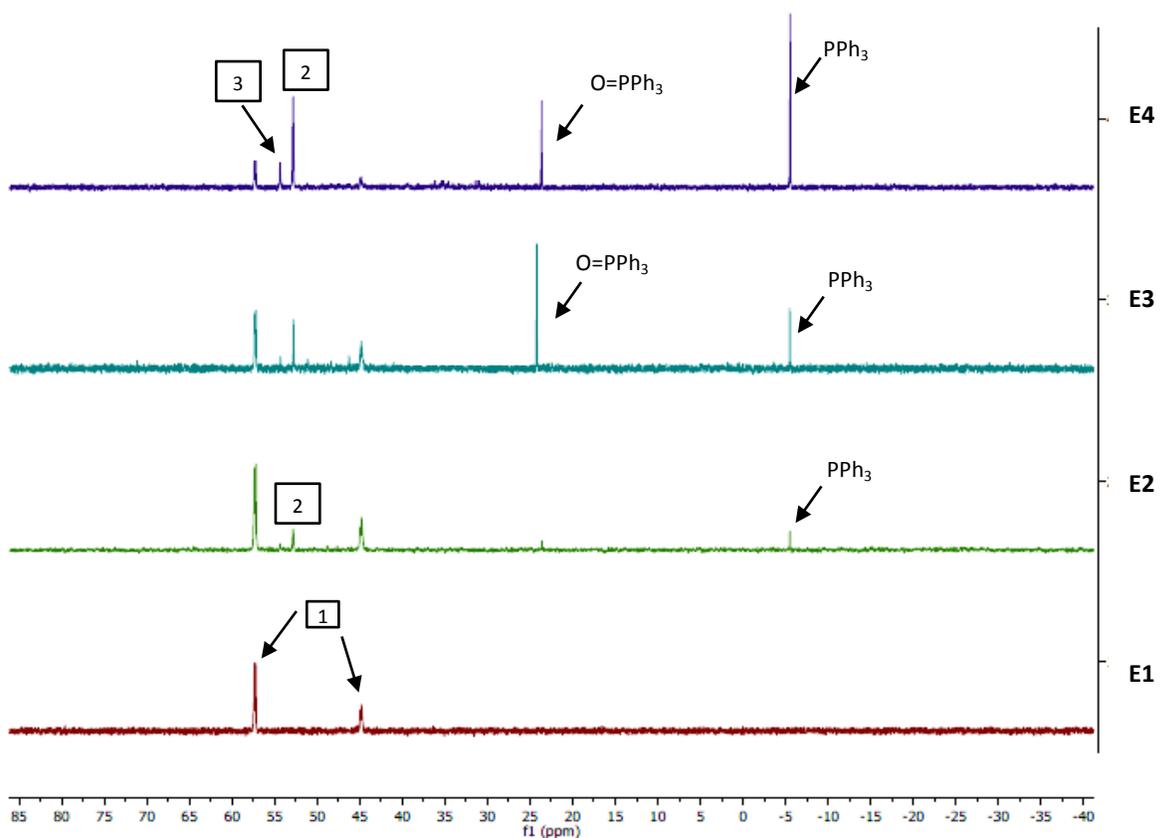
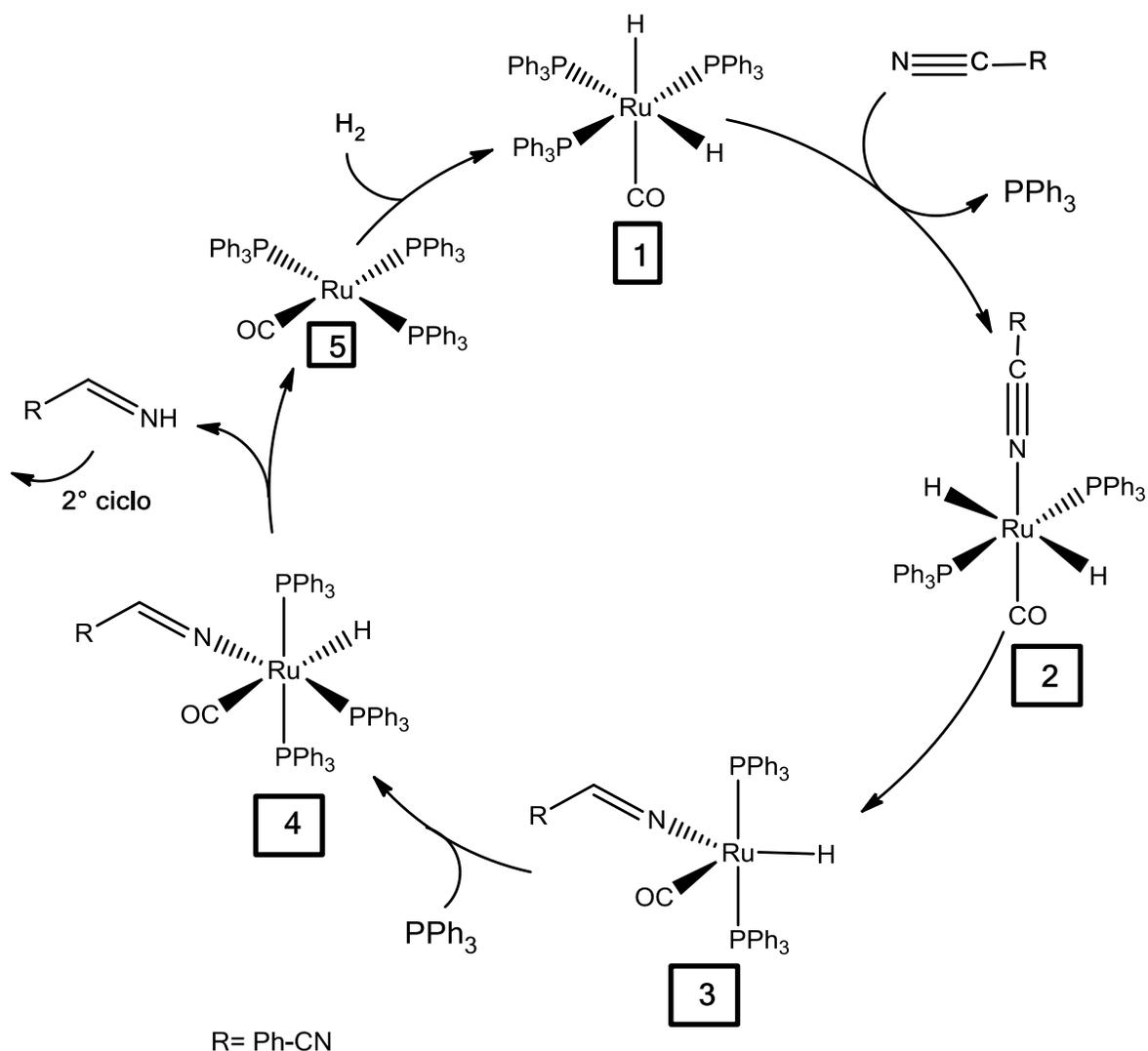


Figura 6: Espectros de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN del experimento estequiometrico

### Mecanismo de reacción propuesto

En el **Esquema 21** se propone un mecanismo de reacción para la formación de aminas mediante la hidrogenación de dinitrilos, empleando como catalizador el complejo  $[\text{Ru}(\text{H})_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$  (**1**).

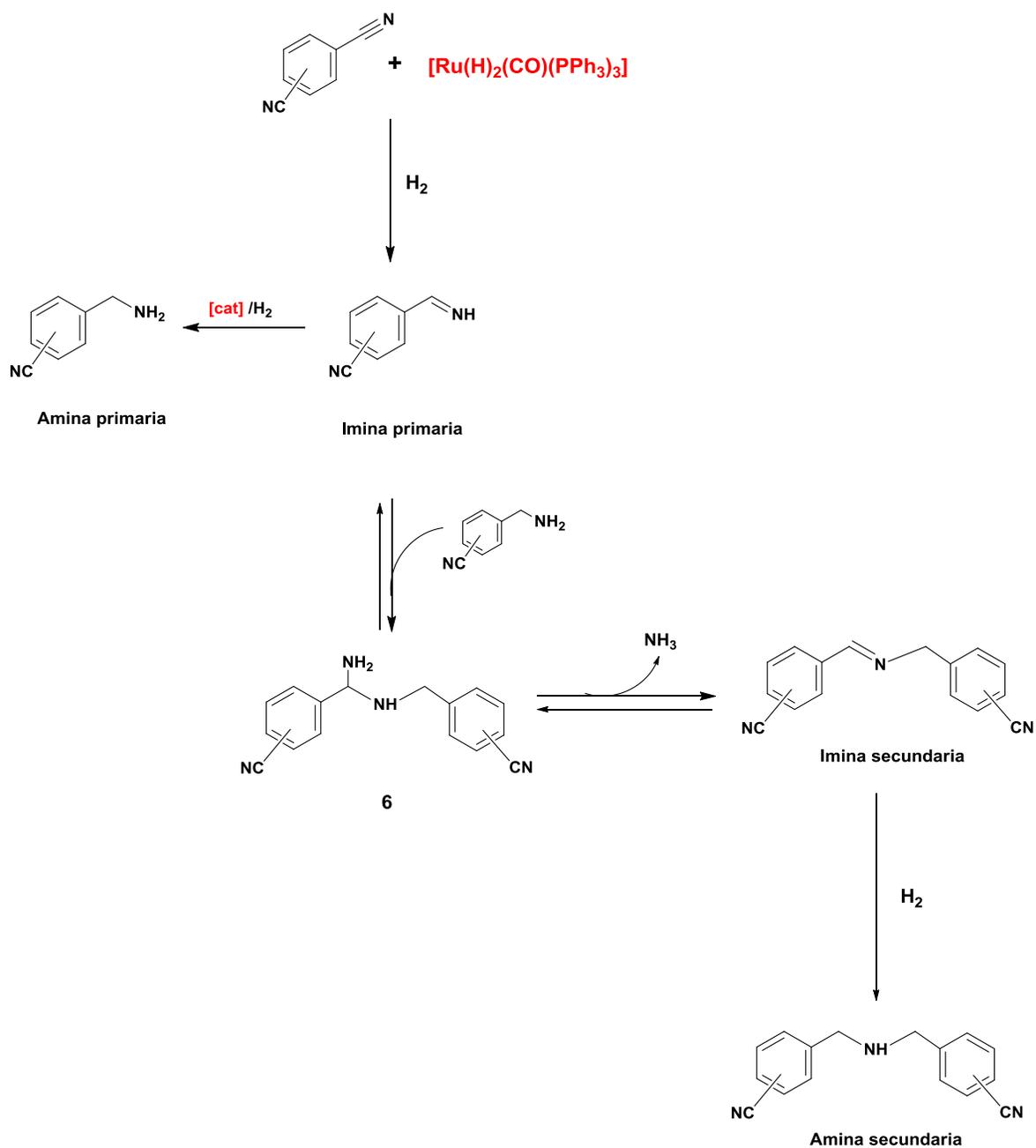


**Esquema 21: Mecanismo de reacción propuesto para la hidrogenación catalítica de dinitrilos aromáticos**

El primer paso propuesto en el mecanismo de reacción es la pérdida de un ligante  $\text{PPh}_3$  del complejo **1** y la coordinación  $\eta^1$  del sustrato (dinitrilo aromático) en un paso concertado para dar la formación de la especie **2**, este tipo de complejos han sido reportados anteriormente en la literatura,<sup>[19],[52]</sup> esta especie es atribuida al triplete marcado como la señal **2** en -10.48 ppm observado en el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de la **Figura 5** y en  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN es atribuida al singulete en 52.83 ppm. El siguiente paso propuesto es la migración de un ligante hidruro hacía el nitrilo coordinado para dar la formación de la especie **3**, la cual también fue atribuida a un triplete marcado como la señal **3** observado en  $^1\text{H}$ -RMN en -11.71 ppm en la **Figura 6** y en  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN es atribuida al singulete en 54.35 ppm.

El paso posterior es la coordinación de un ligante  $\text{PPh}_3$  para dar el complejo **4** de 18  $e^-$ , después se lleva la eliminación reductiva para dar la especie **5** de 16  $e^-$  y la imina primaria, la cual sufrirá un posterior hidrogenación para dar la amina secundaria como se muestra en el **Esquema 22**. El último paso propuesto es la adición oxidativa de  $\text{H}_2$  para regenerar el complejo de partida **1**.

En estudios cinéticos reportados,<sup>[21, 53]</sup> se ha propuesto que la primera hidrogenación para la formación de la imina primaria es el paso determinante de reacción. Las siguientes reacciones hacia la formación de la amina primaria y secundaria son más rápidas (**Esquema 22**). La reacción entre la imina y amina primaria forman el compuesto **6**, la liberación de amoniaco en este compuesto genera la imina secundaria (la cual es observada en rendimientos de 5-10%), la posterior reducción de esta imina lleva a la formación de la amina secundaria, la cual es el producto mayoritario en las reacciones realizadas en el presente trabajo.



**Esquema 22: Probables rutas de reacción que ocurren en la hidrogenación catalítica de dinitrilos**

# 7. Conclusiones

## Conclusiones

En el presente trabajo se logró llevar a cabo la hidrogenación catalítica de dinitrilos aromáticos empleando como precursor catalítico  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  y ligante  $\text{PPh}_3$ , a partir de esta reacción se logró obtener selectivamente la amina secundaria correspondiente. Cuando se utilizó el sustrato 1,4-dicianobenceno se obtuvo un 98% de rendimiento de la amina secundaria y 2% de la imina secundaria, utilizando condiciones moderadas de presión y temperatura ( $140^\circ\text{C}$ , 150 psi  $\text{H}_2$  y 24 horas de reacción). Bajo las mismas condiciones de reacción, empleando el sustrato 1,3-dicianobenceno se obtuvo un 71% de la amina secundaria correspondiente y 22% de la imina secundaria. El sustrato 1,2-dicianobenceno no reaccionó en las mismas condiciones en las que los otros dos sustratos reaccionan, se propone que esto sucede porque probablemente se forman complejos de rutenio estables que impiden la hidrogenación de los grupos  $\text{C}\equiv\text{N}$  presentes en este sustrato.

Se propusieron tres posibles complejos de Ru que podrían formarse a partir de  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ , el ligante  $\text{PPh}_3$  e  $\text{H}_2$ , estos complejos fueron sintetizados independientemente y probados en la reacción original, el catalizador con el que se observó las mejores conversiones fue  $[\text{Ru}(\text{H})_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ . Utilizando este complejo se llevaron a cabo experimentos estequiométricos, los cuales fueron seguidos por RMN en su interacción con el sustrato 1,4-dicianobenceno, a partir de estos resultados se logró proponer la formación de complejo Ru-nitrilo como primer paso de la reacción. Se propuso un mecanismo de reacción con base en la evidencia espectroscópica disponible y en otros reportes de la literatura.

De manera general, se logró llevar a cabo la hidrogenación selectiva en un solo paso de 1,4-dicianobenceno y 1,3-dicianobenceno utilizando un sistema catalítico sencillo, donde el precursor catalítico y el ligante son de fácil manipulación y adquisición, estables al aire, sin necesidad de una previa preparación del catalizador, pues es formado *in situ* con la reacción. El sustrato 1,2-dicianobenceno no se logró reducir debido a la posible formación de complejos de rutenio-nitrilo muy estables frente a la hidrogenación catalítica.

Por tanto, con lo mencionado anteriormente se llevaron a cabo reacciones en un solo paso, lo que ayuda a utilizar una menor cantidad de disolventes, menor cantidad de catalizador y por tanto disminuir la formación de subproductos.

# **8. Sección Experimental**

## Condiciones Generales

Todas las reacciones se llevaron a cabo bajo atmósfera inerte, dentro de una caja de guantes (MBraun®) la cual se encuentra en atmósfera de argón (PRAXAIR 99.998).

Se utilizó como disolvente tetrahidrofurano (THF) de grado reactivo (J.T Baker). Las materias primas 1,4-dicianobenceno (CAS 623-26-7), 1,3-dicianobenceno (CAS 626-17-5), 1,2-dicianobenceno (CAS 91-15-6), así como el precursor catalítico  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  y la trifenilfosfina ( $\text{PPh}_3$ ) fueron adquiridos en Aldrich®. El hidrógeno molecular ( $\text{H}_2$ ) 5.0 ultra alta pureza fue adquirido en PRAXAIR®. Los disolventes deuterados utilizados para las muestras de RMN fueron comprados en *Cambridge Isotope Laboratories*. El THF- $\text{d}_8$  fue almacenado con malla molecular 3Å dentro de la caja de guantes. El cloroformo- $\text{d}_8$  y  $\text{CDCl}_2$  fueron utilizados fuera de la caja de guantes para muestras no sensibles al aire.

Las materias primas, el  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  y  $\text{PPh}_3$  fueron secadas en la línea de vacío-gas previamente antes de usarse. El THF fue secado (benzofenona/sodio) y destilado bajo flujo de argón.

Las mezclas de reacción fueron analizadas mediante cromatografía de gases. El cromatógrafo de gases está acoplado a un espectrómetro de masas el cual tiene una columna DB-5MS de 30 m con diámetro interno de 0.32 mm y flujo de helio de 50 mL/min.

Los experimentos de RMN se realizaron en un equipo Varian Unity® de 300 MHz. Las muestras sensibles al aire fue manipuladas bajo atmósfera inerte empleando tubos de RMN Wilmad de paredes delgadas y equipados con válvulas J. Young.

Los espectros de IR fueron obtenidos en el equipo FT-IR Perkin Elmer 1600. Las micrografías TEM fueron obtenidos en un microscopio electrónico Jeol 2010 a 200 kV.

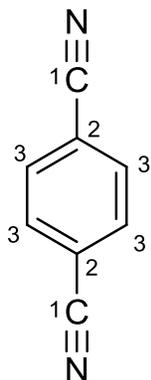
### Hidrogenación catalítica de 1,4-dicianobenceno

La reacción se montó dentro de la caja de guantes MBraun® bajo atmosfera inerte. En un reactor Parr® de 100 mL se disolvieron 0.3 g (2.34 mmoles) de 1,4-dicianobenceno, la cantidad de precursor catalítico  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  según el % mol utilizado para cada reacción y 3 equivalentes de  $\text{PPh}_3$ , en 10 mL de THF.

	$[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$	3 equivalente $\text{PPh}_3$
% mol catalizador	Moles/cantidad pesada	Moles/cantidad pesada
0.1%	0.003 mmoles, 1.4 mg	0.007 mmoles, 1.8 mg
0.25%	0.006 mmoles, 3.7 mg	0.018 mmoles, 4.6 mg
0.5%	0.012 mmoles, 7.5 mg	0.035 mmoles, 9.2 mg

Afuera de la caja, el reactor se presurizó con  $\text{H}_2$ . El reactor se colocó en un baño de aceite para el calentamiento, el cual se ajustó a la temperatura a la que se llevaría la reacción ( $180^\circ\text{C}$  ó  $140^\circ\text{C}$ ) durante el tiempo establecido (24 o 72 horas). Después del tiempo de reacción, el reactor se despresurizó burbujeando el gas en una disolución de sulfato de cobre como prueba de presencia de amoniaco. Posteriormente, dentro de una campana de extracción y con las medidas de seguridad correspondiente se abrió el reactor y la mezcla de reacción obtenida (color amarillo claro) se filtró a través de una columna de celita, se tomó 1  $\mu\text{L}$  y se inyectó en el GC-MS para su análisis.

## Sustrato 1,4-dicianobenceno



Masa molecular: 128.13 g/mol

RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz, THF- $d_8$ )  $\delta = 7.92$  ppm (s, 4H, H<sub>3</sub>) (**Figura 7**)

RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (75 MHz, THF- $d_8$ )  $\delta = 118.07$  ppm (C<sub>1</sub>), 117.73 ppm (C<sub>2</sub>), 133.97 ppm (C<sub>3</sub>). (**Figura 8**)

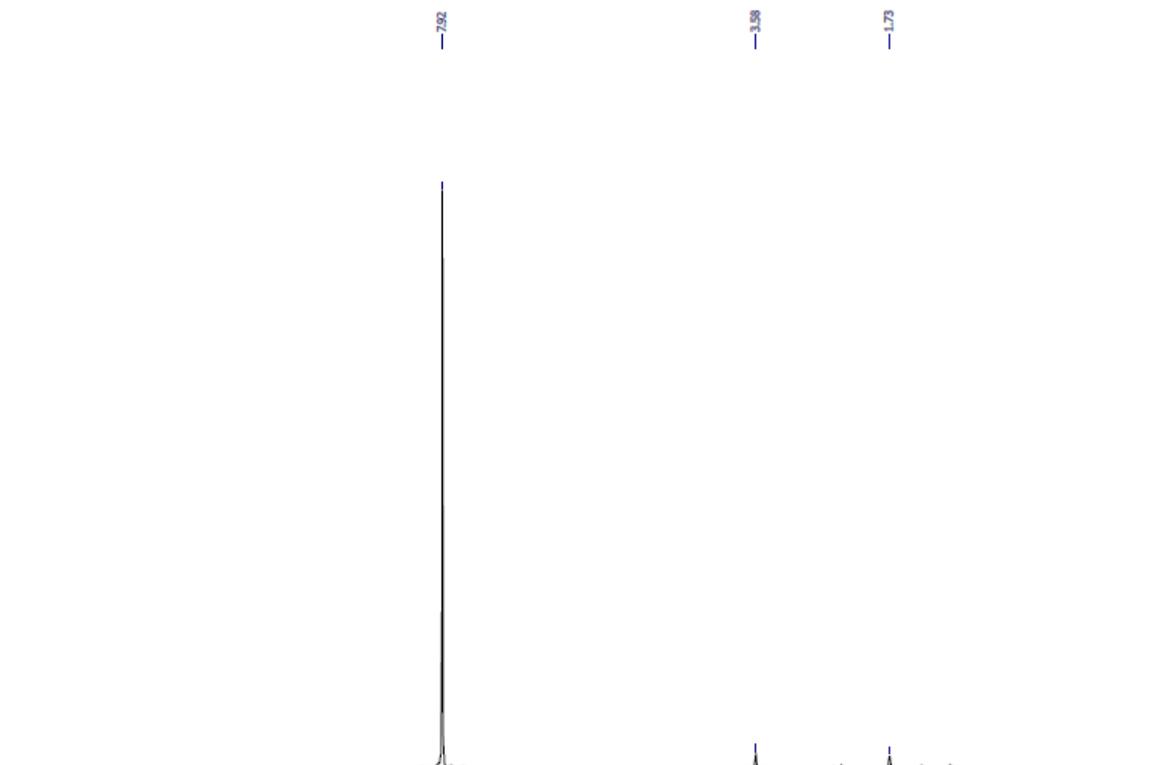


Figura 7: Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN (300 MHz, THF- $d_8$ ) de la materia prima 1,4-dicianobenceno

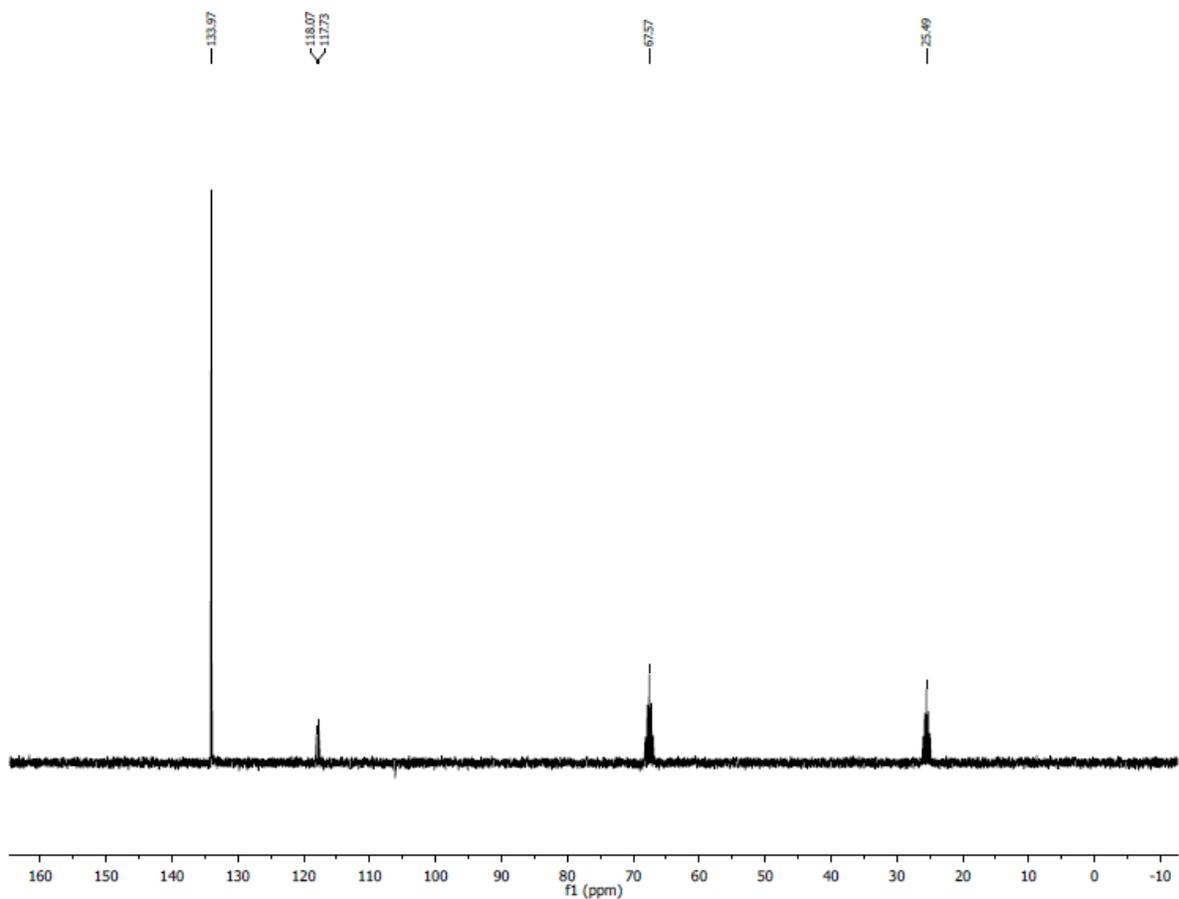
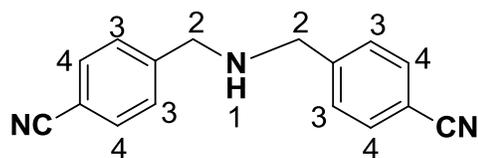


Figura 8: Espectro de  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  RMN (75 MHz, THF- $d_8$ ) de la materia prima  
1,4-dicianobenceno

#### Amina secundaria 4,4'-[iminobis(metilen)]bis-benzonitrilo

A partir de la reacción de hidrogenación de 1,4-dicianobenceno llevada a cabo a  $140^\circ\text{C}$ , 150 psi  $\text{H}_2$ , 0.5% mol precursor catalítico y 24 horas, donde se obtuvo 98% de rendimiento de la amina secundaria, se logró caracterizar la misma por CG-MS y mediante  $^1\text{H}$ -RMN.



$^1\text{H-RMN}$  (300 MHz, Acetona- $\text{d}_8$  2.05 (5) )

$\delta = 2.3$  ppm (s,  $\text{H}_1$ , 1H), 3.75 ppm (s,  $\text{H}_2$ , 4H), 7.60 ppm (m,  $\text{H}_3$ , 4H), 7.69 ppm (m,  $\text{H}_4$ , 4H)

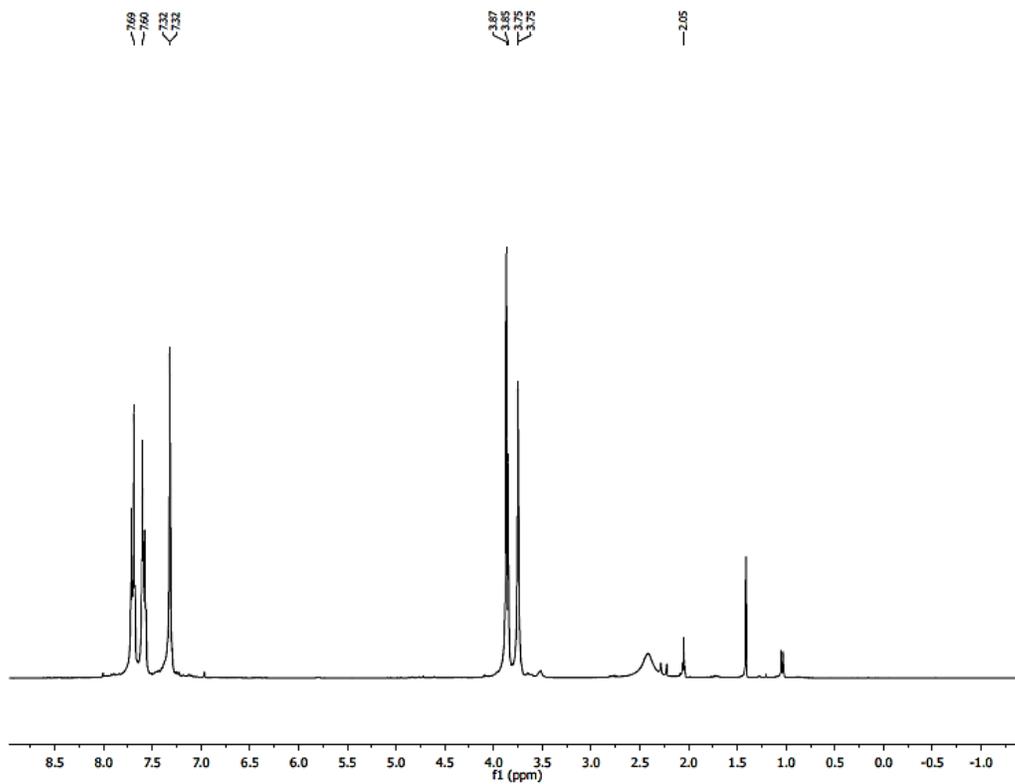


Figura 9: Espectro de  $^1\text{H-RMN}$  (300 MHz, Acetona- $\text{d}_8$ ) de la amina secundaria 1a

### Hidrogenación catalítica de 1,3-dicianobenceno

La reacción se montó dentro de la caja de guantes MBraun® bajo atmosfera inerte. En un reactor Parr® de 100 mL se disolvieron 0.3 g (2.34 mmoles) de 1,3-dicianobenceno, la cantidad de precursor catalítico  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  según el %mol utilizado para cada reacción y 3 equivalentes de  $\text{PPh}_3$ , en 10 mL de THF.

	$[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$	3 equivalente $\text{PPh}_3$
% mol catalizador	Moles/cantidad pesada	Moles/cantidad pesada
0.1%	0.003 mmoles, 1.4 mg	0.007 mmoles, 1.8 mg
0.5%	0.012 mmoles, 7.5 mg	0.035 mmoles, 9.2 mg

Afuera de la caja el reactor se presurizó con  $\text{H}_2$ . El reactor se colocó en un baño de aceite para el calentamiento, el cual se ajustó a la temperatura a la que se llevaría la reacción ( $180^\circ\text{C}$  o  $140^\circ\text{C}$ ) durante el tiempo establecido (24 o 72 horas). Después del tiempo de reacción, el reactor se despresurizó burbujeando el gas en una disolución de sulfato de cobre como prueba de presencia de amoníaco. Posteriormente, dentro de una campana de extracción y con las medidas de seguridad correspondiente se abrió el reactor y la mezcla de reacción obtenida (color café claro) se filtró a través de una columna de celita, se tomó  $1 \mu\text{L}$  y se inyectó en el GC-MS para su análisis.

### Hidrogenación catalítica de 1,2-dicianobenceno

La reacción se montó dentro de la caja de guantes MBraun® bajo atmosfera inerte. En un reactor Parr® de 100 mL se disolvieron 0.3 g (2.34 mmoles) de 1,2-dicianobenceno, la cantidad de precursor catalítico  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  según el %mol utilizado para cada reacción y 3 equivalentes de  $\text{PPh}_3$ , en 10 mL de THF.

	$[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$	3 equivalente $\text{PPh}_3$
% mol catalizador	Moles/cantidad pesada	Moles/cantidad pesada
0.1%	0.003 mmoles, 1.4 mg	0.007 mmoles, 1.8 mg
0.5%	0.012 mmoles, 7.5 mg	0.035 mmoles, 9.2 mg

Afuera de la caja, el reactor presurizó con  $\text{H}_2$ . El reactor se colocó en un baño de aceite para el calentamiento, el cual se ajustó a la temperatura a la que se llevaría la reacción ( $180^\circ\text{C}$  o  $140^\circ\text{C}$ ) durante el tiempo establecido (24 o 72 horas). Después del tiempo de reacción, el reactor se despresurizó burbujeando el gas en una disolución de sulfato de cobre como prueba de presencia de amoniaco. Posteriormente, dentro de una campana de extracción y con las medidas de seguridad correspondiente se abrió el reactor y la mezcla de reacción obtenida (color verde oscuro) se filtró a través de una columna de celita, se tomó  $1 \mu\text{L}$  y se inyectó en el GC-MS para su análisis.

## Síntesis de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)_3]$

El complejo se preparó de acuerdo al procedimiento informado en la literatura.<sup>[54]</sup> En un matraz schlenk de 50 ml se adicionó 0.1 g de  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  más un exceso de  $\text{PPh}_3$  (10 equivalentes, masa), se disolvieron en 10 ml de hexano y se calentó a  $65^\circ\text{C}$  durante 2 horas. Se observa la formación de un precipitado morado. Una vez que la reacción terminó se dejó enfriar a temperatura ambiente y el precipitado fue filtrado a vacío y lavado varias veces con hexano. Se secó a vacío durante 4 horas. Posteriormente fue caracterizado mediante IR y RMN.

Se obtuvo un sólido color púrpura, el cual se pesó para obtener el rendimiento. Masa del sólido: 0.18 g, rendimiento 90% (Masa molecular: 1281.99 g/mol).

### Caracterización de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)_3]$

El complejo fue caracterizado por IR y por  $^1\text{H}$ -RMN,  $^{31}\text{P}$ -RMN

Señales características  $\nu(\text{CO})$  2036, 1959,  $1936\text{ cm}^{-1}$

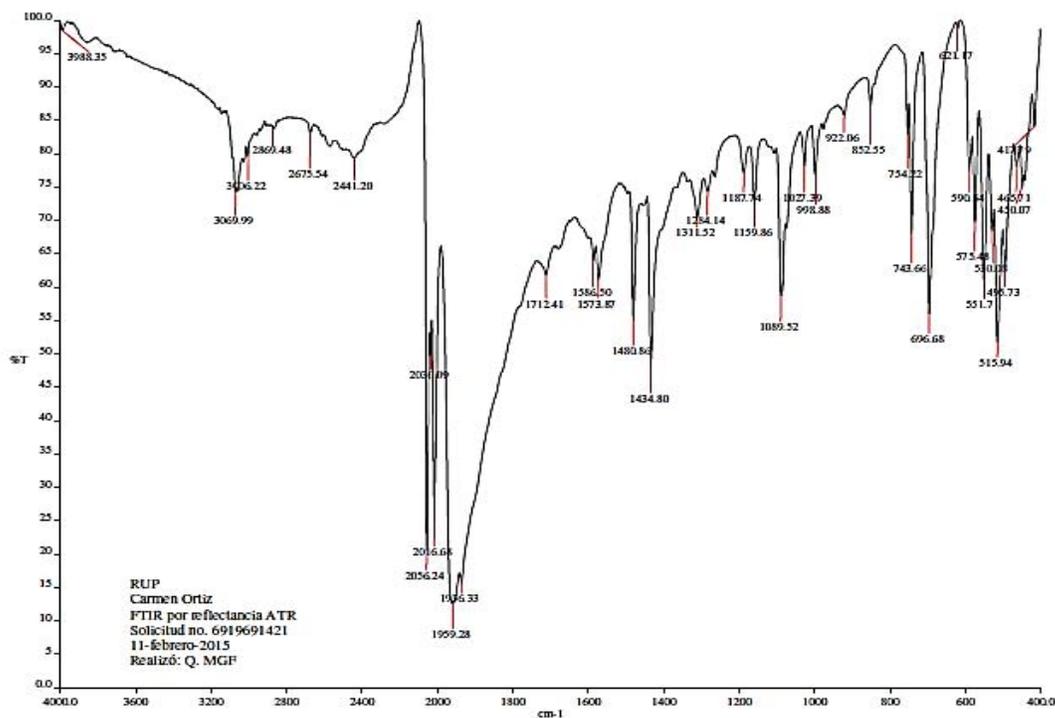


Figura 10: Espectro de IR (en KBr) del complejo  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)_3]$

$^1\text{H}$ -RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 7.33$  ppm(m) (Figura 11)

$^{31}\text{P}$ -RMN (121.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 37.36$  (s) ppm (Figura 12)

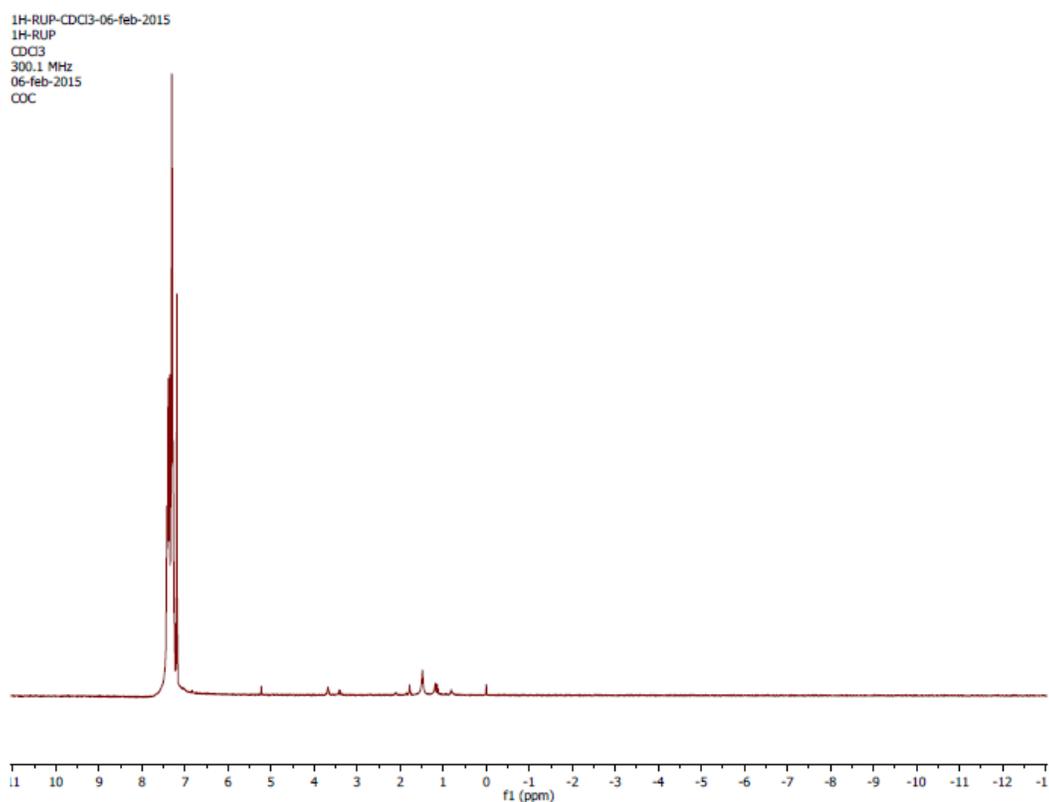


Figura 11: Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) del complejo  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)_3]$

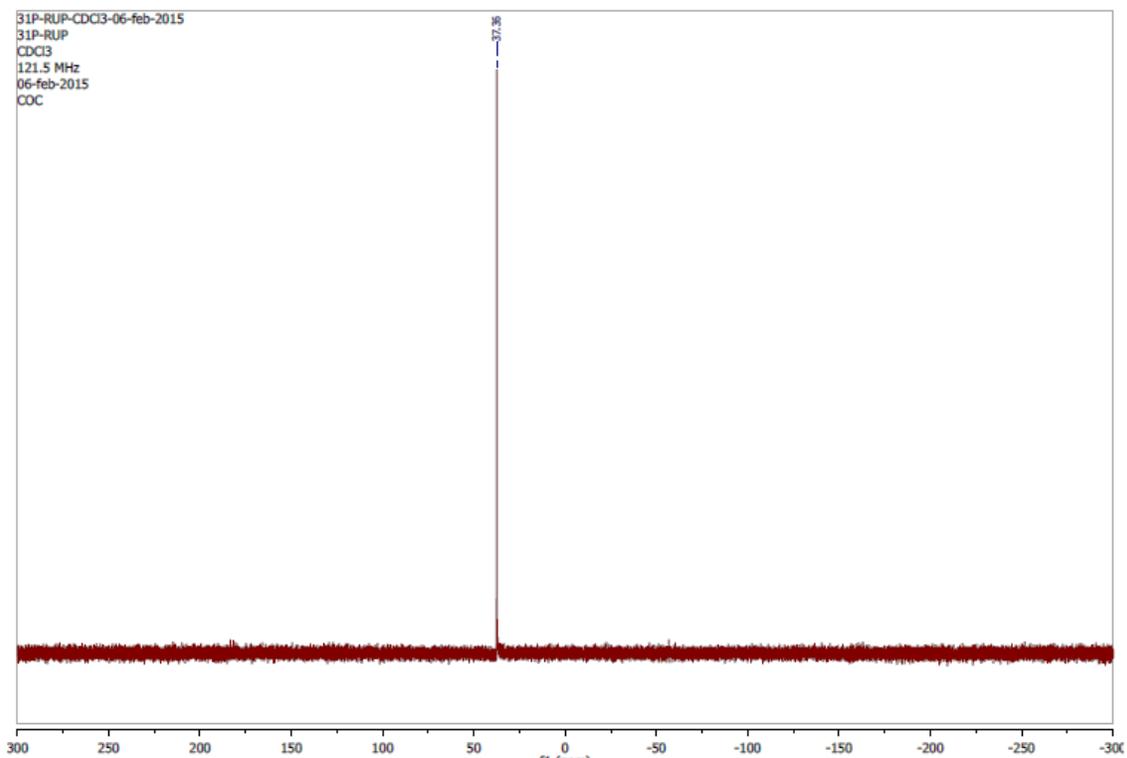
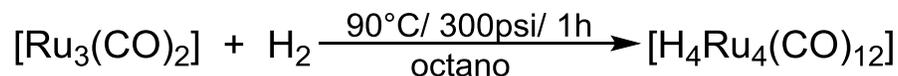


Figura 12: Espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN (121 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) del complejo  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)_3]$

## Síntesis de $[H_4Ru_4(CO)_{12}]$



El complejo hidruro  $[H_4Ru_4(CO)_{12}]$  se preparó de acuerdo con la literatura.<sup>[55]</sup> Este procedimiento se realizó bajo atmósfera inerte (argón) dentro de una caja de guantes MBraun®. En un reactor Parr® de 100 mL se agregó 0.08 g de  $[Ru_3(CO)_{12}]$  disolviéndolo en 10 mL de octano. Fuera de la caja se presurizó con 300 psi de  $H_2$ . Se calentó a una temperatura de  $90^\circ C$  durante 1 hora. Después del tiempo de reacción se despresurizó y se evaporó el disolvente y se obtuvo un sólido amarillo, el cual se secó durante 4 horas en la línea de vacío. Posteriormente se caracterizó mediante las técnicas espectroscópicas IR y RMN.

### *Caracterización $[H_4Ru_4(CO)_{12}]$*

Señales características en IR (**Figura 13**)

IR  $\nu(CO)=1982, 2054 \text{ cm}^{-1}$

Señal característica en  $^1H$ -RMN correspondiente al hidruro (**Figura 14**)

$^1H$ -RMN (300 MHz, THF- $d_8$ )  $\delta = -17.68 \text{ ppm (s)}$

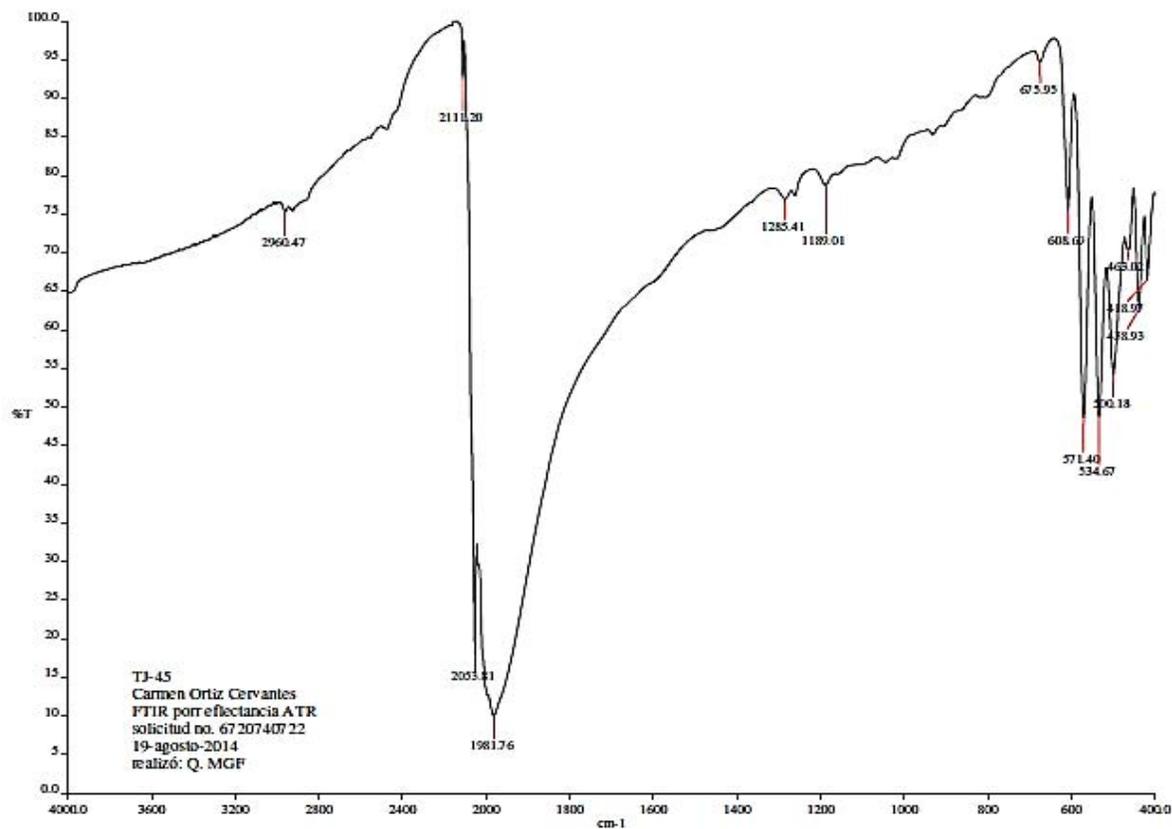


Figura 13: Espectro de IR (en KBr) del complejo  $[H_4Ru_4(CO)_{12}]$

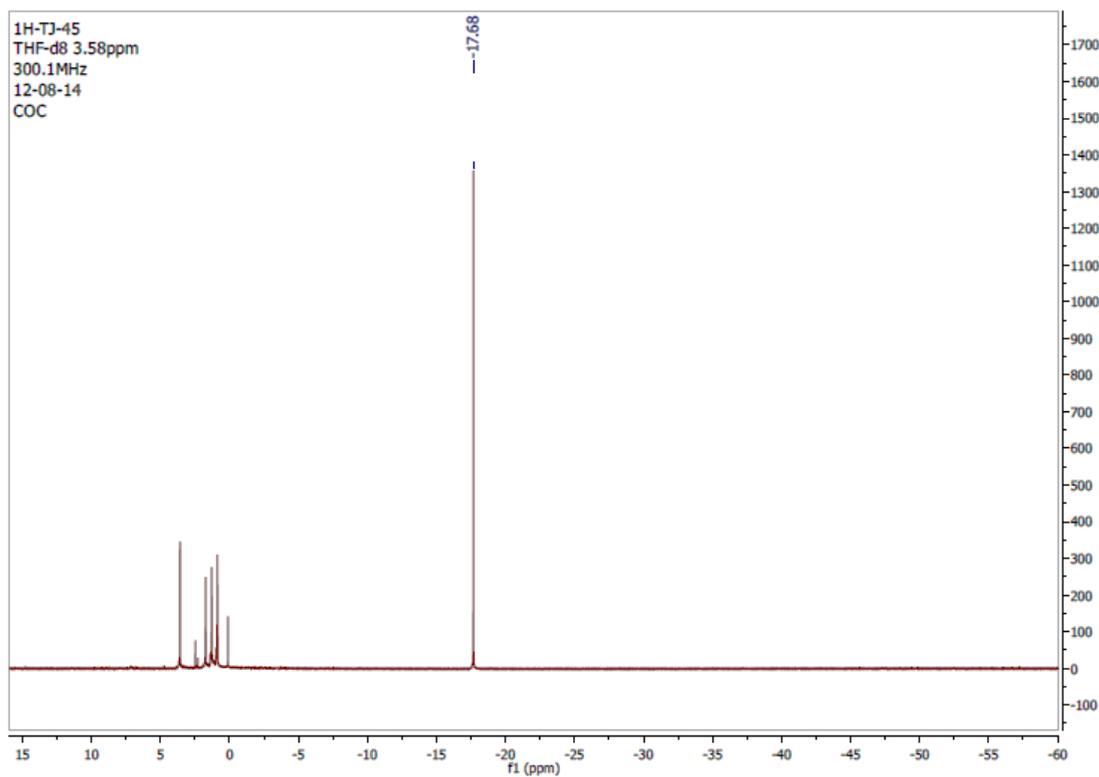


Figura 14: Espectro de  $^1H$ -RMN (300 MHz, THF- $d_8$ ) del complejo  $[H_4Ru_4(CO)_{12}]$

### Síntesis de $[\text{Ru}(\text{H})_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$

El complejo de  $[\text{Ru}(\text{H})_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$  se preparó de acuerdo al procedimiento informado en la literatura.<sup>[48]</sup> Una disolución de 0.32g (2 mmoles) de Tricloruro de Rutenio hidratado ( $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) disuelto en 2 ml de Etanol, 2 ml de formaldehído (37% w/v) y 0.12g de hidróxido de potasio disuelto en 2 ml de Etanol fueron agregados rápida y sucesivamente a una disolución de 0.32 g (12 mmoles) de Trifenilfosfina ( $\text{PPh}_3$ ) disuelta en 14 ml de Etanol. La disolución fue calentada bajo reflujo (60°C) por 30 minutos y después fue enfriada a temperatura ambiente. Al término de la reacción se observa un precipitado gris en el medio, el cual fue separado mediante filtración al vacío, posteriormente fue lavado sucesivamente con etanol, agua, etanol y *n*-hexano; después se dejó secando al vacío.

Para la purificación del complejo se disolvió el precipitado gris en la mínima cantidad de cloroformo caliente, esta disolución se pasó a través de una columna de 3cm x 0.5cm de alumina neutra activada, la disolución obtenida después de la filtración en la columna fue diluida con metanol y concentrada a vacío a 25 °C, después se dejó cristalizando a 0 °C. Los cristales del complejo puro fueron filtrados y lavados con *n*-hexano, después se dejaron secando a vacío para su posterior uso y caracterización.

Masa del producto obtenido: 0.76 g (peso molecular =917.97 g/mol)

Rendimiento: ~70%

## Caracterización de $[\text{Ru}(\text{H})_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$

- **Análisis Elemental**



Calculado: C: 71.96%, H: 5.16%

Date of report	6/16/2015 6:16:39PM	
User ID	M en C. Nayeli Lopez & M en I. Víctor Lemus	
Comments	Muestra: RuHCO	Realizo: M. en C. Nayeli L. Balbiaux

Run	Weight	Carbon	Hydrogen	Nitrogen	Sulfur	Created on
3339077232B	1.834	70.46%	4.61%	0.32%	-0.41%	6/15/2015 3:19:21 PM
3339077232A	1.377	70.23%	4.6%	0.34%	-0.9%	6/15/2015 3:12:00 PM
	Weight	Carbon	Hydrogen	Nitrogen	Sulfur	
Average	1.606	70.345	4.605	0.330	-0.655	
Variance	0.104	0.026	0.000	0.000	0.120	
Standard Deviation	0.323	0.163	0.007	0.014	0.346	

- **Infrarrojo (FT-IR por reflectancia ATR)**

Señales características en IR

IR  $\nu(\text{CO}) = 1941 \text{ cm}^{-1}$

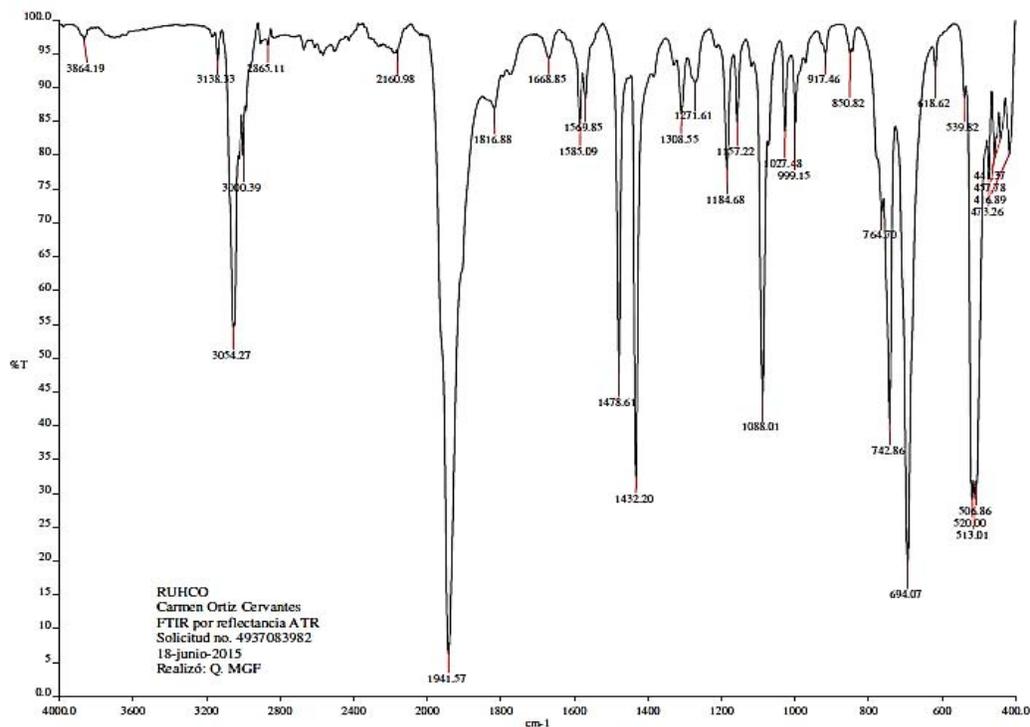


Figura 15: Espectro de IR (en KBr) del complejo  $[\text{Ru}(\text{H})_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$



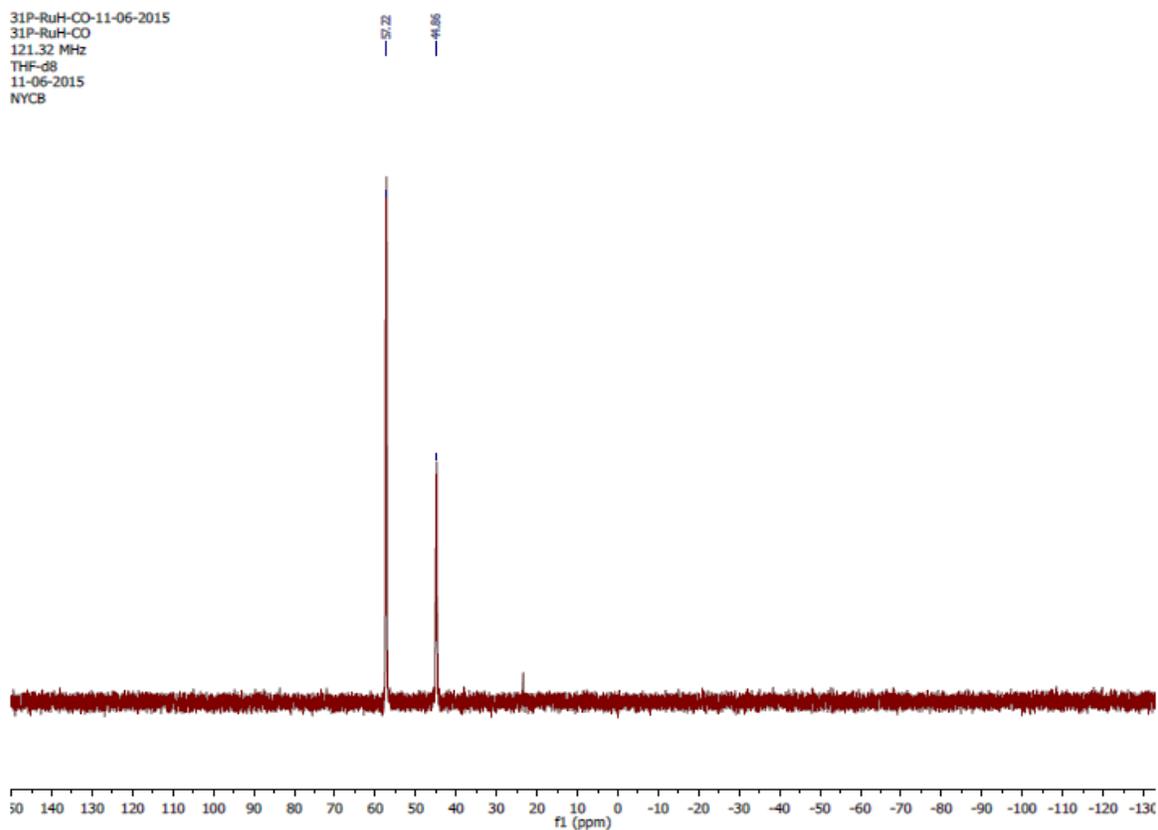


Figura 17: Espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN (121 MHz, THF- $d_8$ ) del complejo  
 $[\text{Ru}(\text{H})_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$

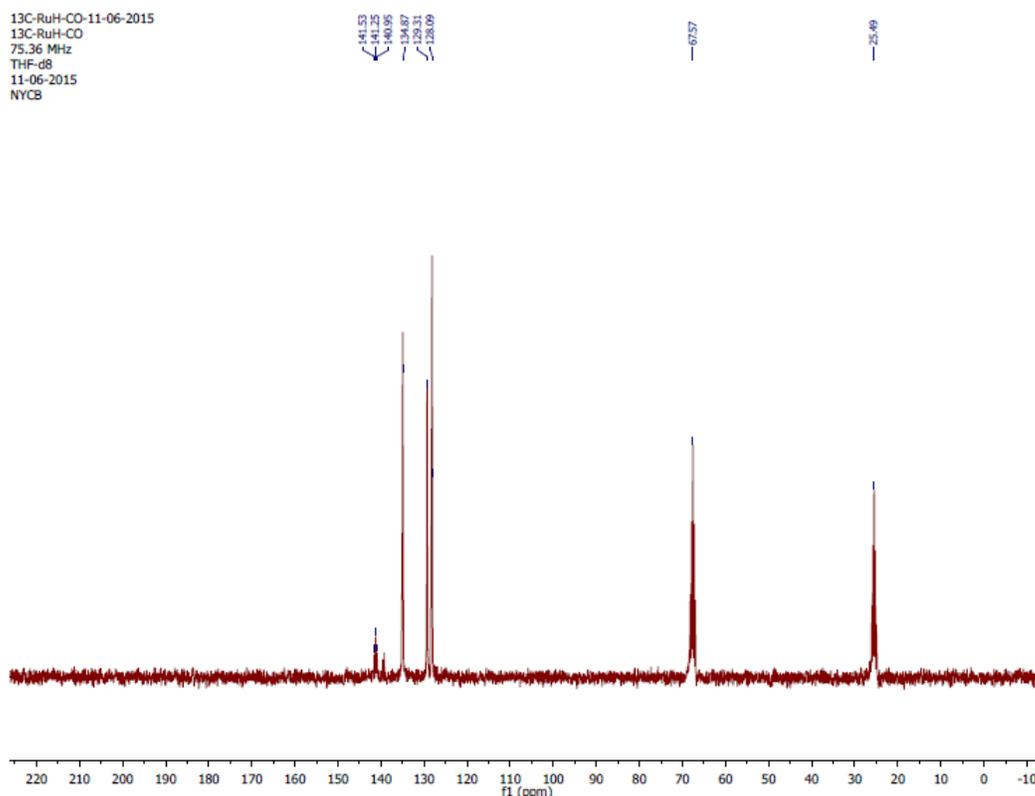


Figura 18: Espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (75 MHz, THF- $d_8$ ) del complejo  
 $[\text{Ru}(\text{H})_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$

### Hidrogenación de dinitrilos empleando diferentes precursores de Rutenio

La reacción se montó dentro de la caja de guantes mBraun® bajo atmosfera inerte. En un reactor Parr® de 100 mL se disolvieron 0.3 g (2.34 mmoles) de 1,4-, 1,3- o 1,2-dicianobenceno, la cantidad de precursor catalítico utilizado para cada reacción se muestra en la tabla.

Catalizador	%mol utilizado	Moles de Cat	Cantidad Pesada
$[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)_3]$	0.5%	0.012 mmol	0.0150g
$[\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]$	0.5%	0.012 mmol	0.0087 g
$[\text{Ru}(\text{H})_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$	0.5%	0.012 mmol	0.0107 g

Afuera de la caja el reactor se purgó de aire y presurizó con  $\text{H}_2$ . El reactor se colocó en un baño de aceite para el calentamiento, el cual se ajustó a la temperatura a la que se llevaría la reacción ( $140^\circ\text{C}$ ) durante el tiempo establecido (24 horas). Después del tiempo de reacción, el reactor se despresurizó burbujeando el gas en una disolución de sulfato de cobre como prueba de presencia de amoniaco. Posteriormente, dentro de una campana de extracción y con las medidas de seguridad correspondiente se abrió el reactor y la mezcla de reacción obtenida se filtró a través de una columna de celita, se tomó  $1 \mu\text{L}$  y se inyectó en el GC-MS para su análisis.

## 9. Bibliografía

- 
- [1] S. A. Lawrence, *Amines: Synthesis Properties and Applications*, Cambridge University Press ed., Cambridge, **2005**.
- [2] A. Tlahuext-Aca, O. Hernandez-Fajardo, A. Arevalo, J. J. Garcia, *Dalton Transactions* **2014**, *43*, 15997-16005.
- [3] R. Cadoni, A. Porcheddu, G. Giacomelli, L. De Luca, *Organic Letters* **2012**, *14*, 5014-5017.
- [4] P. K. Khatri, S. Choudhary, R. Singh, S. L. Jain, O. P. Khatri, *Dalton Transactions* **2014**, *43*, 8054-8061.
- [5] T. K. Achar, P. Mal, *The Journal of Organic Chemistry* **2015**, *80*, 666-672.
- [6] J. Seyden-Penne, *Reductions by Aluminium and Borohydrides in Organic Synthesis*, 2nd ed., **1997**.pp 1-19
- [7] S. Laval, W. Dayoub, A. Favre-Reguillon, M. Berthod, P. Demonchaux, G. Mignani, M. Lemaire, *Tetrahedron Letters* **2009**, *50*, 7005-7007.
- [8] R. J. P. Corriu, J. J. E. Moreau, M. Pataud-Sat, *Journal of Organometallic Chemistry* **1982**, *228*, 301-308.
- [9] S. Das, B. Wendt, K. Möller, K. Junge, M. Beller, *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51*, 1662-1666.
- [10] S. Nishimura, *Handbook of Heterogeneous Catalytic Hydrogenation for Organic Synthesis*, New York, USA, **2001**. pp.254-285.
- [11] H.-U. Blaser, C. Malan, B. Pugin, F. Spindler, H. Steiner, M. Studer, *Advanced Synthesis & Catalysis* **2003**, *345*, 103-151.
- [12] P. Kukula, M. Studer, H.-U. Blaser, *Advanced Synthesis & Catalysis* **2004**, *346*, 1487-1493.
- [13] M. Gomez, K. Philippot, V. Colliere, P. Lecante, G. Muller, B. Chaudret, *New Journal of Chemistry* **2003**, *27*, 114-120.
- [14] S. Gomez, J. A. Peters, T. Maschmeyer, *Advanced Synthesis & Catalysis* **2002**, *344*, 1037-1057.
- [15] F. Cárdenas-Lizana, M. Keane, *Journal of Materials Science* **2012**, *48*, 543-564.
- [16] T. Yoshida, T. Okano, S. Otsuka, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1979**, 870-871.

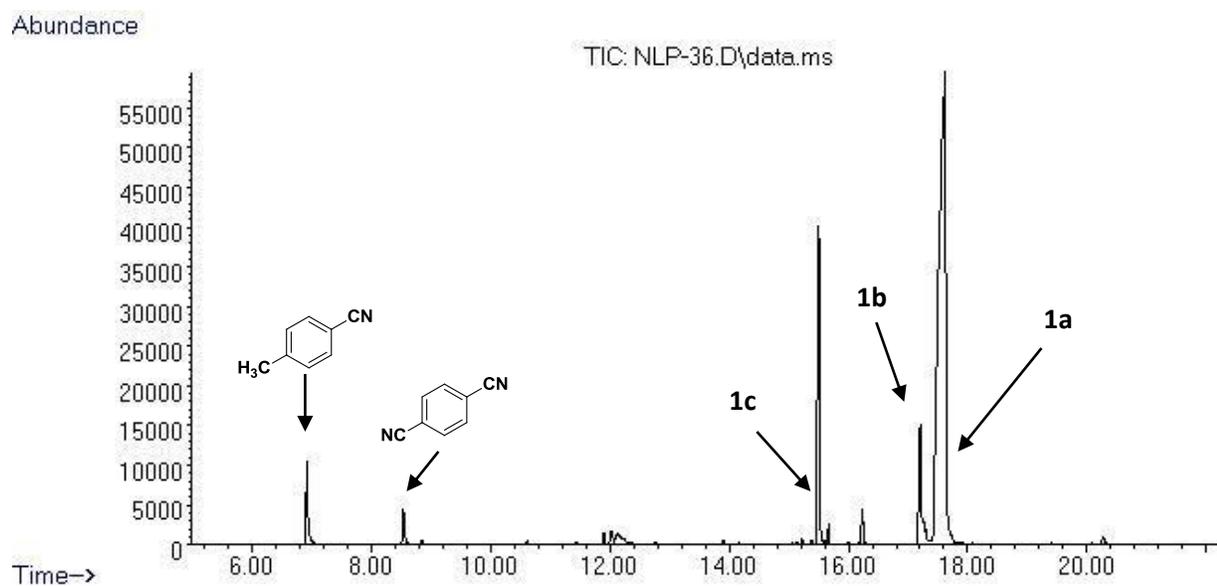
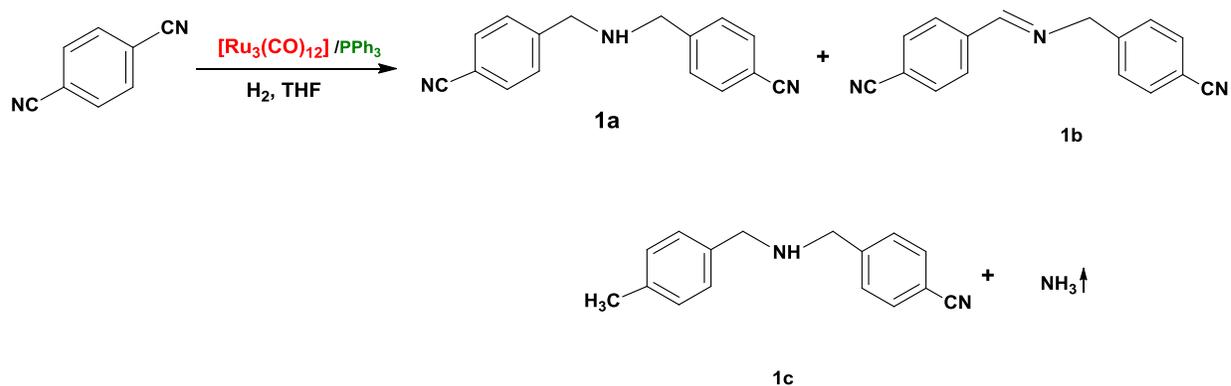
- [17] X. Miao, J. Bidange, P. H. Dixneuf, C. Fischmeister, C. Bruneau, J.-L. Dubois, J.-L. Couturier, *ChemCatChem* **2012**, *4*, 1911-1916.
- [18] S. Enthaler, D. Addis, K. Junge, G. Erre, M. Beller, *Chemistry – A European Journal* **2008**, *14*, 9491-9494.
- [19] R. Reguillo, M. Grellier, N. Vautravers, L. Vendier, S. Sabo-Etienne, *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 7854-7855.
- [20] C. Gunanathan, M. Hölscher, W. Leitner, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2011**, *2011*, 3381-3386.
- [21] C. de Bellefon, P. Fouilloux, *Catalysis Reviews* **1994**, *36*, 459-506.
- [22] S. Werkmeister, K. Junge, M. Beller, *Organic Process Research & Development* **2014**, *18*, 289-302.
- [23] P. Sabatier, J. B. Senderens, *Comptes Rendus* **1905**, *140*, 482.
- [24] G. Mignonac, *Comptes Rendus* **1920**, *171*, 114.
- [25] Busch, *Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft (A and B Series)* **1929**, *62B*, 2612.
- [26] J. V. Braun, G. Blessing, F. Zobel, *Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft (A and B Series)* **1923**, *56*, 1988-2001.
- [27] F. H. K. Kindler, *Archiv der Pharmazie* **1933**, *271*, 439.
- [28] C. F. Winans, H. Adkins, *Journal of the American Chemical Society* **1932**, *54*, 306-312.
- [29] R. Juday, H. Adkins, *Journal of the American Chemical Society* **1955**, *77*, 4559-4564.
- [30] R. H. Holm, P. Kennepohl, E. I. Solomon, *Chemical Reviews* **1996**, *96*, 2239-2314.
- [31] R. A. Michelin, M. Mozzon, R. Bertani, *Coordination Chemistry Reviews* **1996**, *147*, 299-338.
- [32] P. Grenouillet, C. de Bellefon, *Journal of Organometallic Chemistry* **1996**, *513*, 155-162.
- [33] T. Naota, A. Tanna, S. Kamuro, M. Hieda, K. Ogata, S.-I. Murahashi, H. Takaya, *Chemistry – A European Journal* **2008**, *14*, 2482-2498.

- [34] G. M. Whitesides, M. Hackett, R. L. Brainard, J. P. P. M. Lavalleye, A. F. Sowinski, A. N. Izumi, S. S. Moore, D. W. Brown, E. M. Staudt, *Organometallics* **1985**, *4*, 1819-1830.
- [35] Y. Lin, R. G. Finke, *Inorganic Chemistry* **1994**, *33*, 4891-4910.
- [36] L. K. Freidlin, T. A. Sladkova, *Russian Chemical Reviews* **1964**, *33*, 319-329.
- [37] H. P. Angstadt, *Patente US4247478A*, Suntech, Inc. USA, **1981**.
- [38] K. Miura, S. Suyama, H. Kondo, K. Morikawa, *Patente JP09040630*, Showa Denko K. K., Japan . **1995**.
- [39] A. Okamoto, *Patente JP2007269645A*, Mitsubishi Gas Chemical Co., Japan . **2007**.
- [40] P. Zerecero-Silva, I. Jimenez-Solar, M. G. Crestani, A. Arévalo, R. Barrios-Francisco, J. J. García, *Applied Catalysis A: General* **2009**, *363*, 230-234.
- [41] M. Chatterjee, M. Sato, H. Kawanami, T. Yokoyama, T. Suzuki, T. Ishizaka, *Advanced Synthesis & Catalysis* **2010**, *352*, 2394-2398.
- [42] C. Bornschein, S. Werkmeister, B. Wendt, H. Jiao, E. Alberico, W. Baumann, H. Junge, K. Junge, M. Beller, *Nature Communications* **2014**, *5*, 4111.
- [43] C. Bianchini, V. Dal Santo, A. Meli, W. Oberhauser, R. Psaro, F. Vizza, *Organometallics* **2000**, *19*, 2433-2444.
- [44] S. Takemoto, H. Kawamura, Y. Yamada, T. Okada, A. Ono, E. Yoshikawa, Y. Mizobe, M. Hidai, *Organometallics* **2002**, *21*, 3897-3904.
- [45] S. Enthaler, K. Junge, D. Addis, G. Erre, M. Beller, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 1006-1010.
- [46] A. Toti, P. Frediani, A. Salvini, L. Rosi, C. Giolli, C. Giannelli, *Comptes Rendus Chimie* **2004**, *7*, 769-778.
- [47] A. Salvini, P. Frediani, M. Bianchi, F. Piacenti, *Inorganica Chimica Acta* **1994**, *227*, 247-259.
- [48] J. J. Levison, S. D. Robinson, *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical* **1970**, 2947-2954.

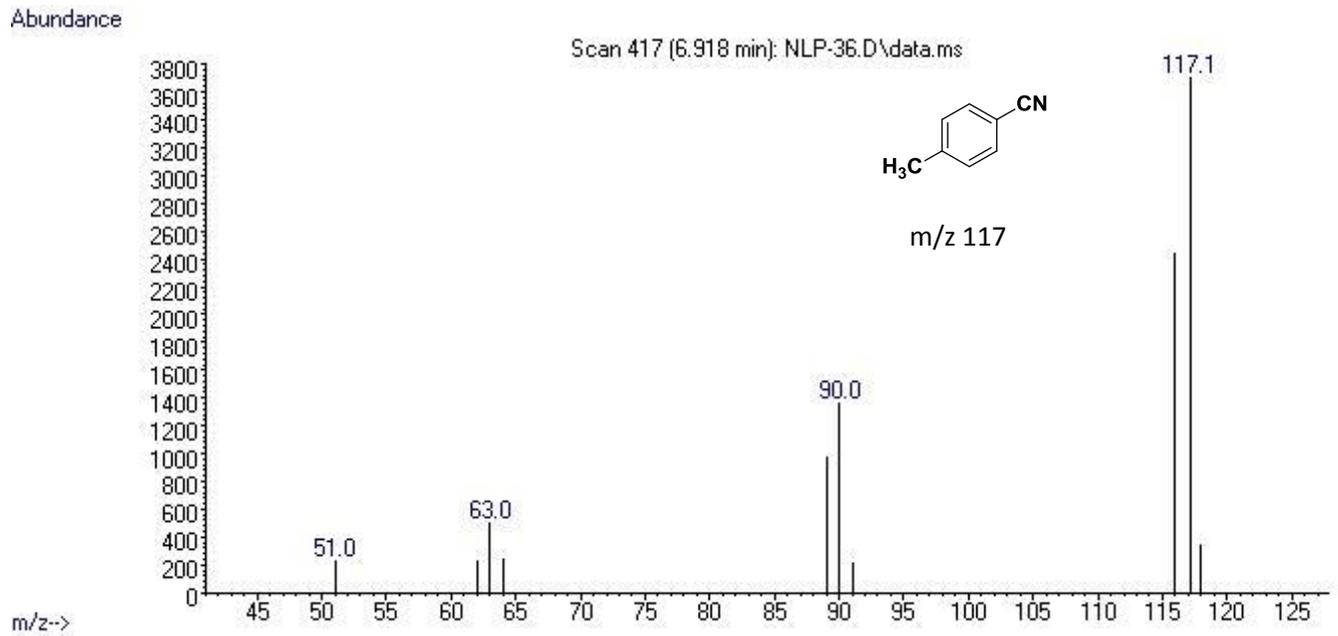
- 
- [49] M. H. G. Precht, Y. Ben-David, D. Giunta, S. Busch, Y. Taniguchi, W. Wisniewski, H. Görls, R. J. Mynott, N. Theyssen, D. Milstein, W. Leitner, *Chemistry – A European Journal* **2007**, *13*, 1539-1546.
- [50] C. Ortiz-Cervantes, I. Iyañez, J. J. García, *Journal of Physical Organic Chemistry* **2012**, *25*, 902-907.
- [51] C. J. Sleigh, S. B. Duckett, R. J. Mawby, J. P. Lowe, *Chemical Communications* **1999**, 1223-1224.
- [52] J.-H. Choi, M. H. G. Precht, *ChemCatChem* **2015**, *7*, 1023-1028.
- [53] M. Joshi, K. S. MacFarlane, B. R. James, P. Frediani, in *Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 73*, Elsevier, **1992**, pp. 143-146.
- [54] K. Dallmann, R. Buffon, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2001**, *172*, 81-87.
- [55] S. Aime, R. Gobetto, A. Orlandi, C. J. Groombridge, G. E. Hawkes, M. D. Mantle, K. D. Sales, *Organometallics* **1994**, *13*, 2375-2379.

# 10. Anexos

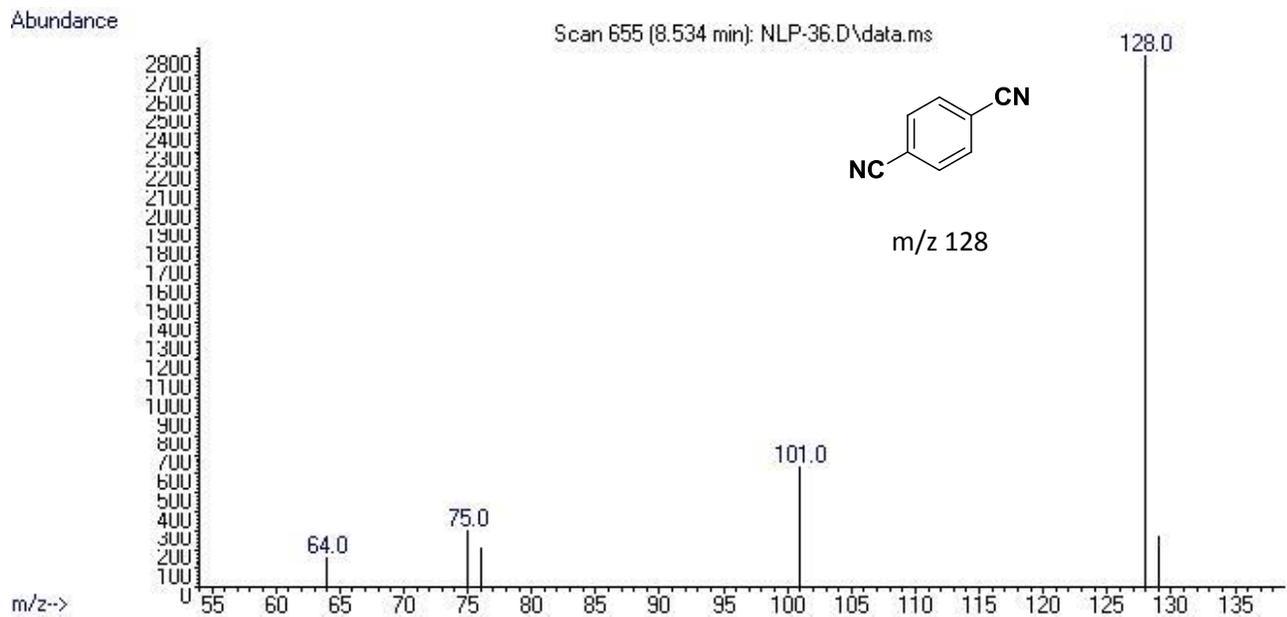
## Hidrogenación catalítica de 1,4-dicianobenceno



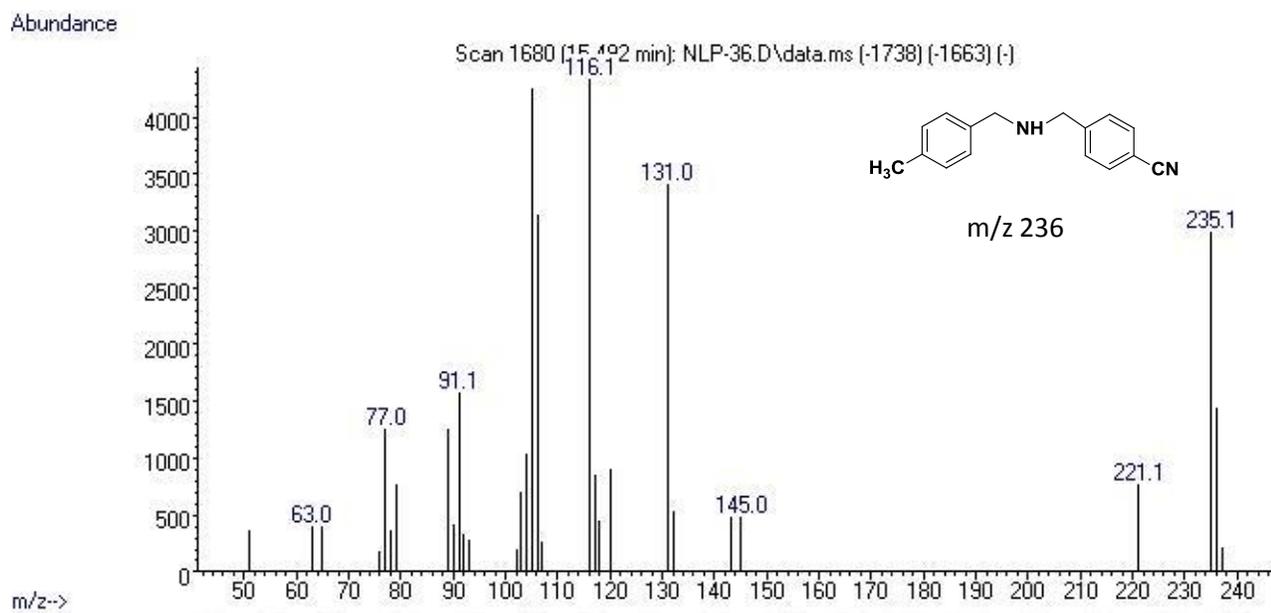
Anexo 1: Cromatograma obtenido en la reacción de hidrogenación de 1,4-dicianobenceno  
(Condiciones: 180°C, 150 psi  $H_2$ , 0.1% mol  $[Ru_3(CO)_{12}]$ , 72 h)



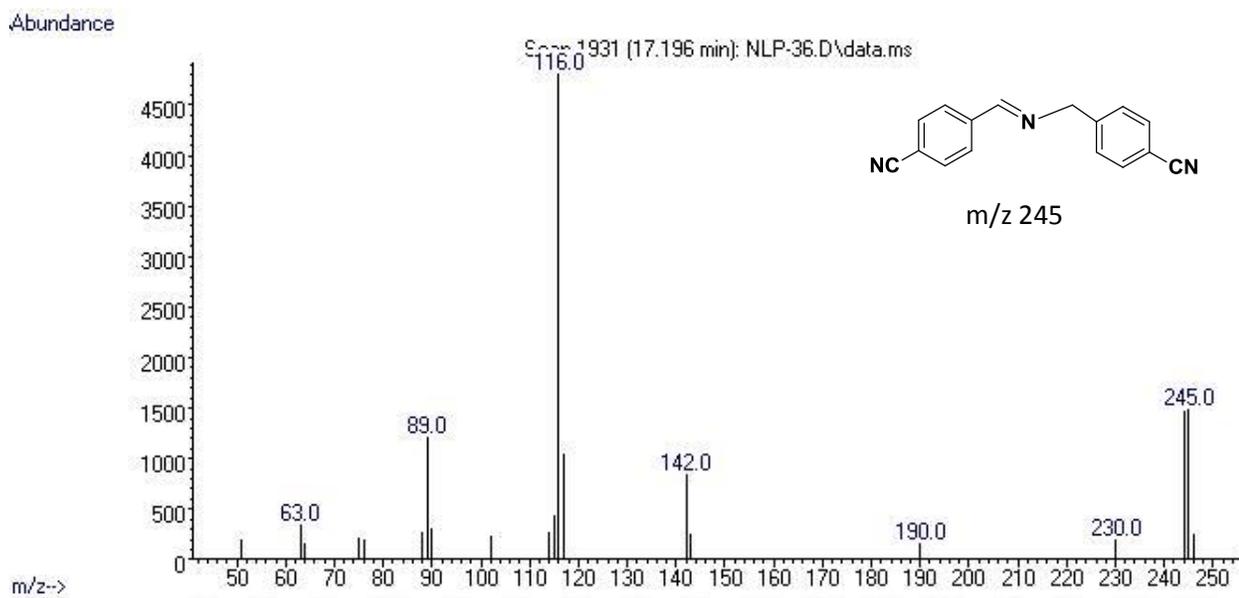
Anexo 2: Espectro de masas de p-cianotolueno (masa 117 uma)



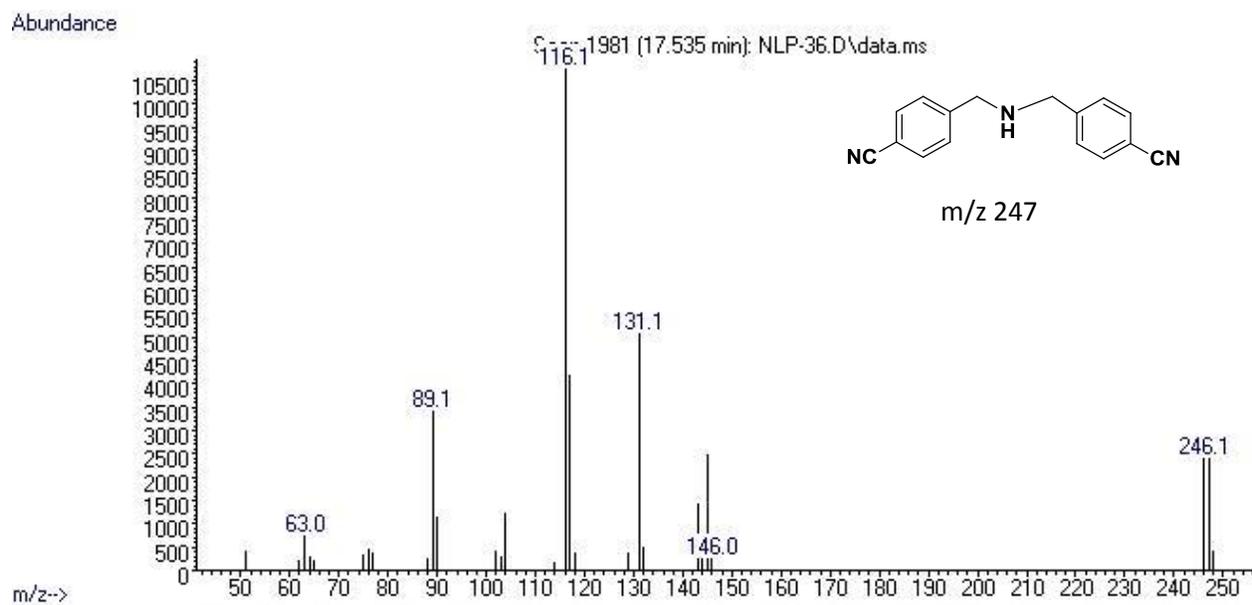
Anexo 3: Espectro de masas de la materia prima 1,4-dicianobenceno (masa 128 uma)



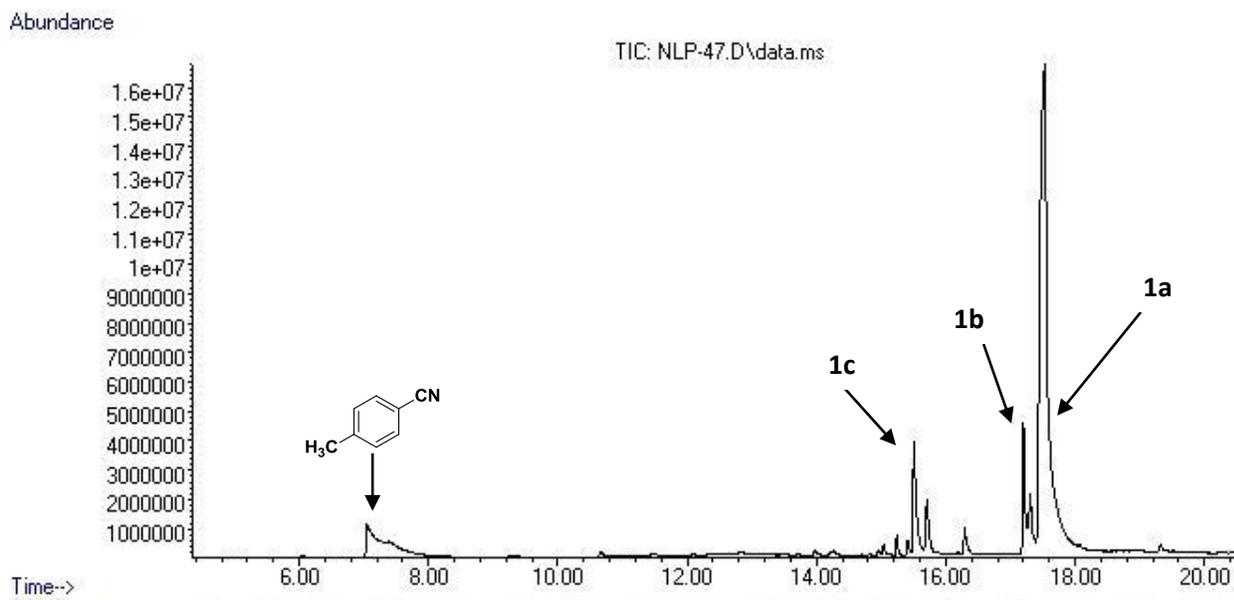
Anexo 4: Espectro de masas del producto 1c (masa 236 uma)



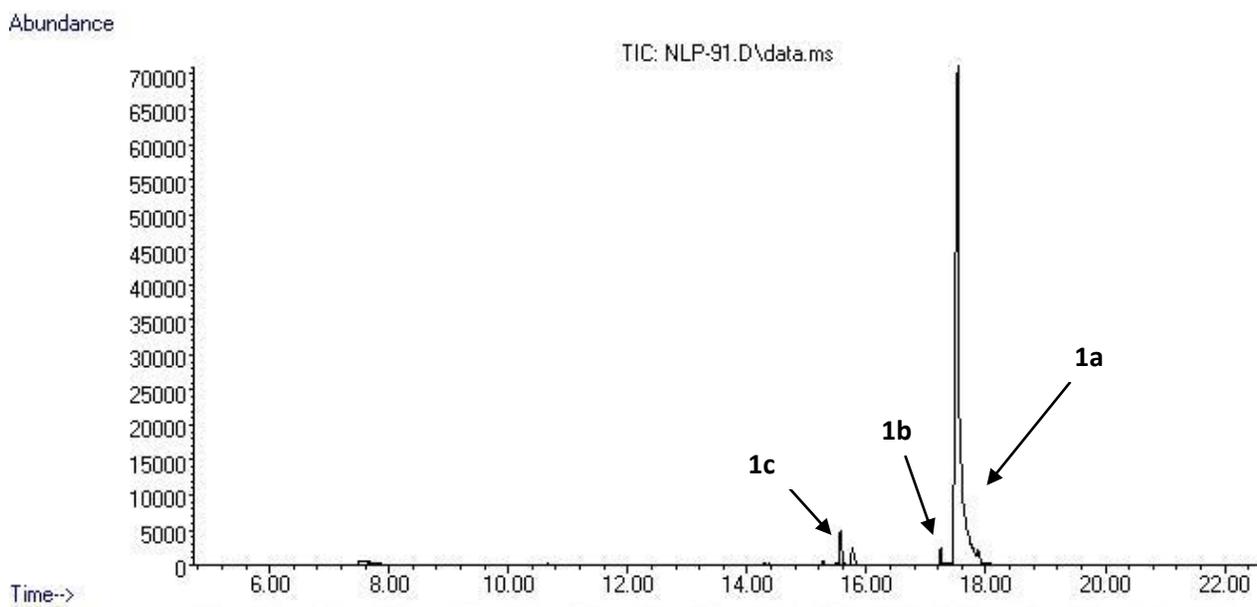
Anexo 5: Espectro de masas de la imina secundaria (masa 245 uma)



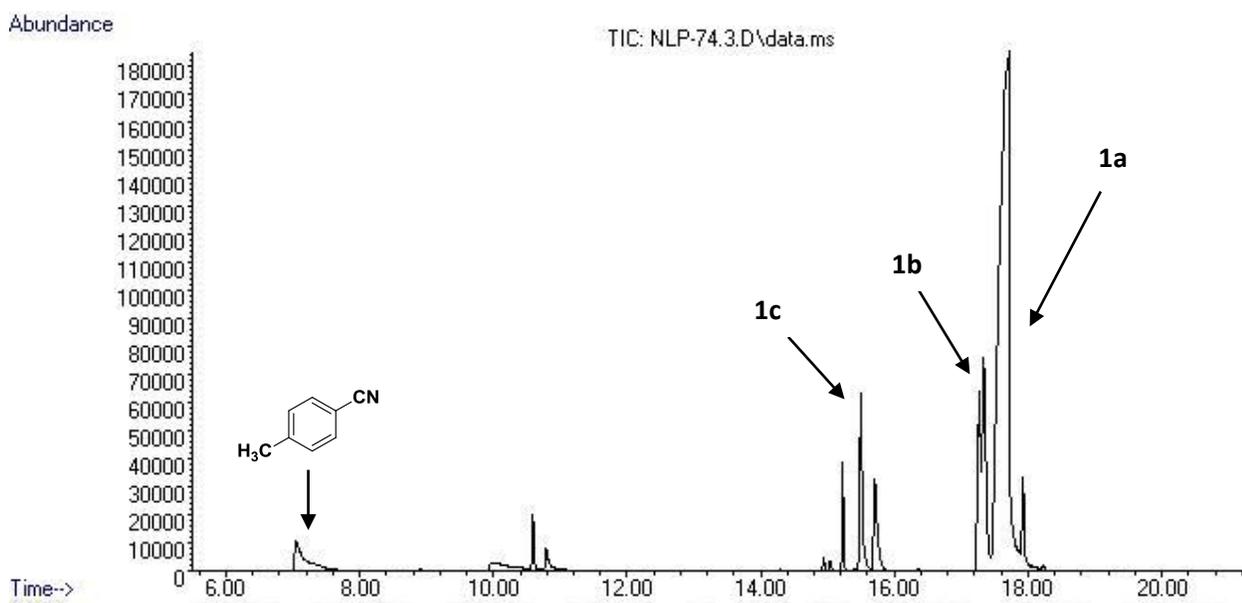
Anexo 6: Espectro de masas de la amina secundaria (masa 247 uma)



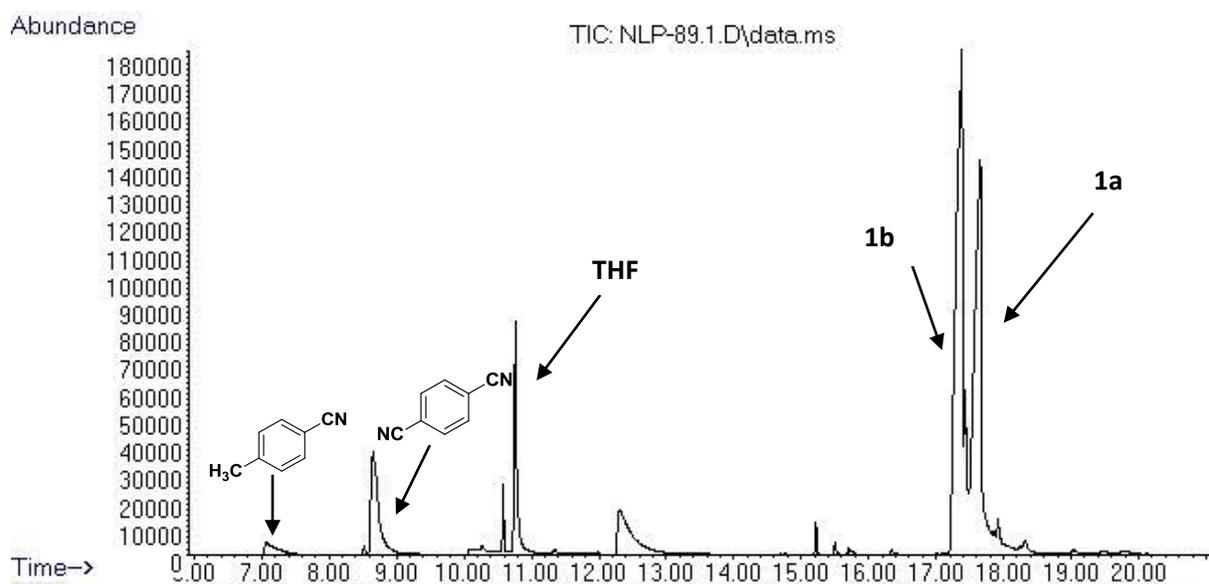
Anexo 7: Cromatograma obtenido en la reacción de hidrogenación de 1,4-dicianobenceno  
(Condiciones: 180°C, 150 psi H<sub>2</sub>, 0.5% mol [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>], 72 h)



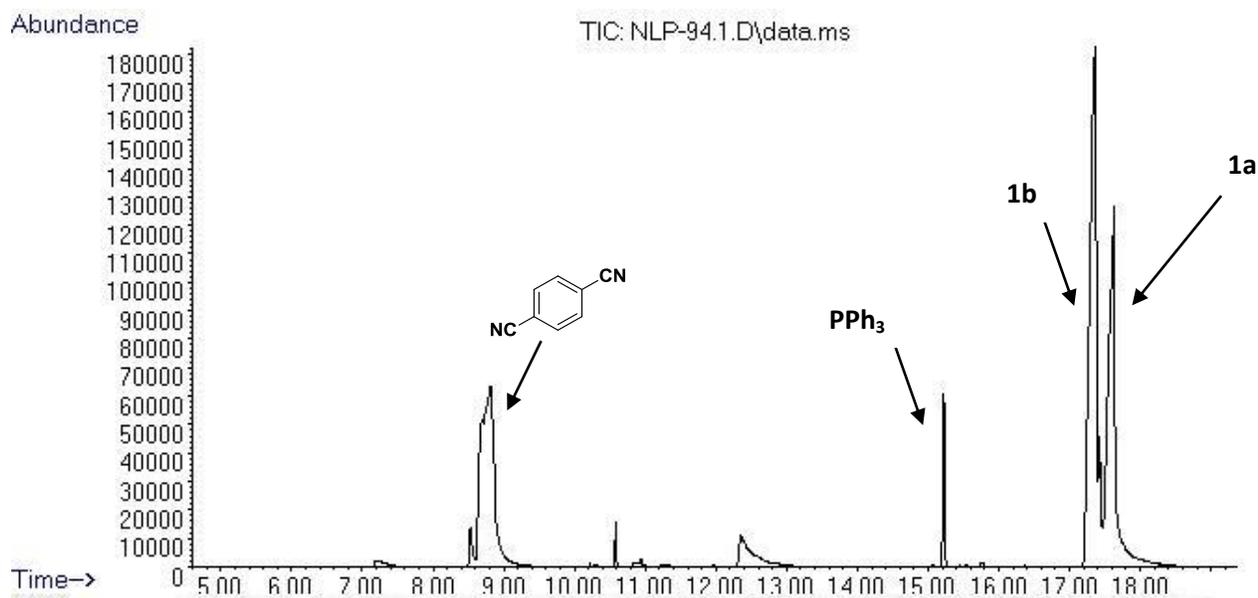
**Anexo 8: Cromatograma obtenido en la reacción de hidrogenación de 1,4-dicianobenceno**  
(Condiciones: 180°C, 150 psi H<sub>2</sub>, 0.5% mol [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>], 24 h)



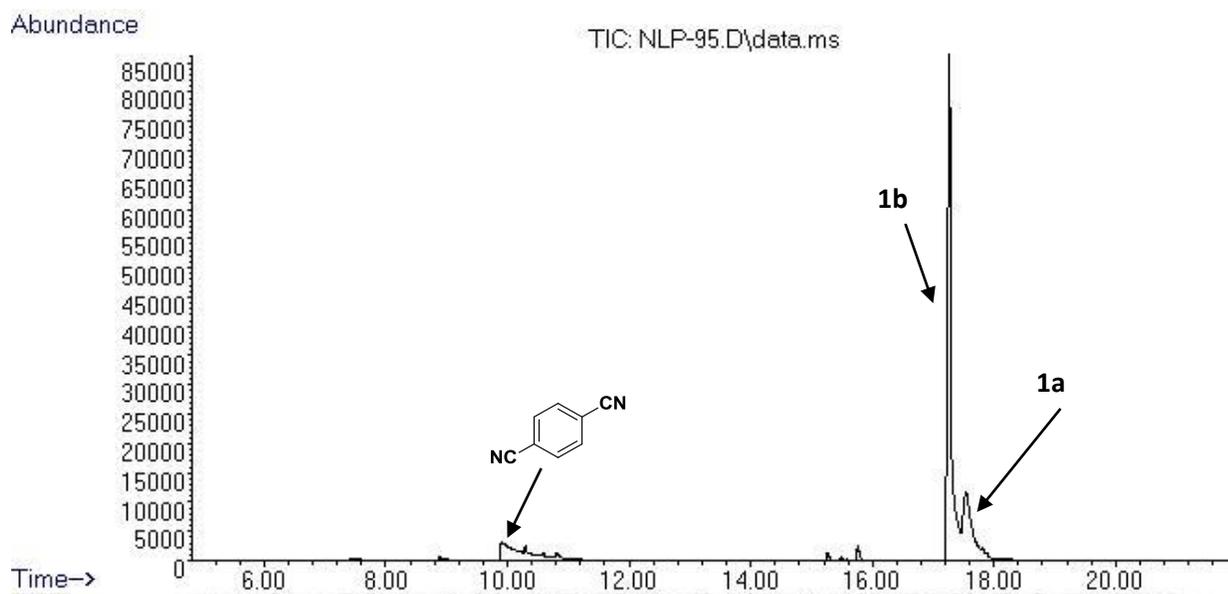
**Anexo 9: Cromatograma obtenido en la reacción de hidrogenación de 1,4-dicianobenceno**  
(Condiciones: 140°C, 150 psi H<sub>2</sub>, 0.5% mol [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>], 72h)



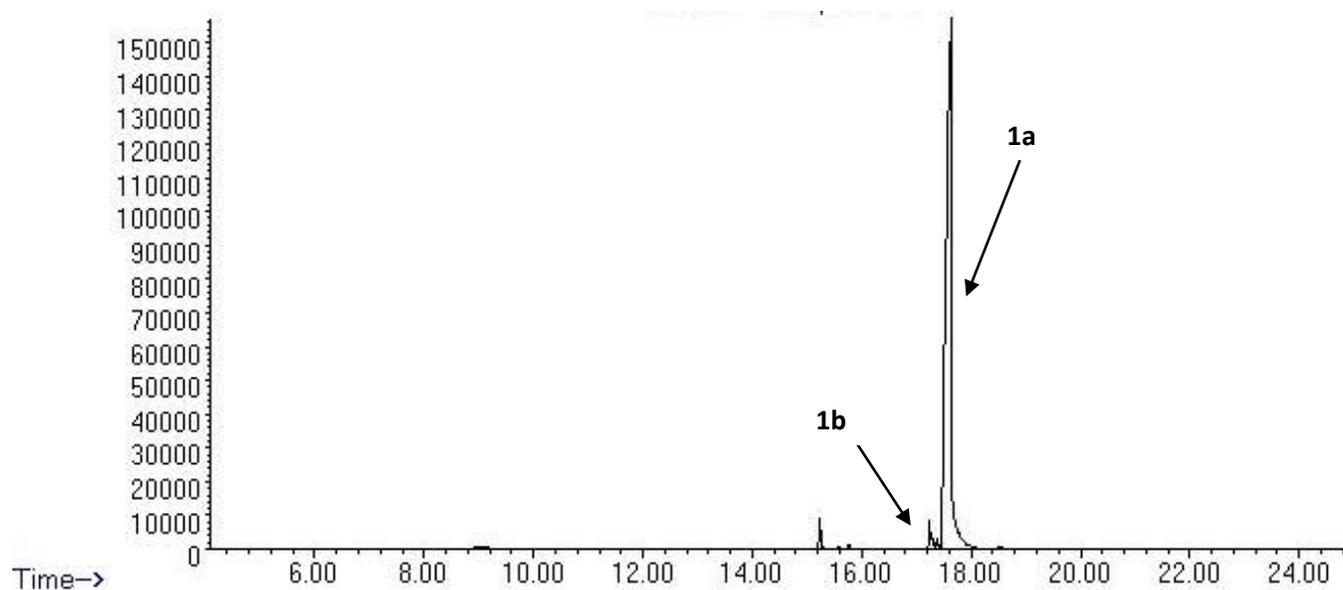
Anexo 10: Cromatograma obtenido en la reacción de hidrogenación de 1,4-dicianobenceno  
(Condiciones: 140°C, 150 psi H<sub>2</sub>, 0.1% mol [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>], 24 h)



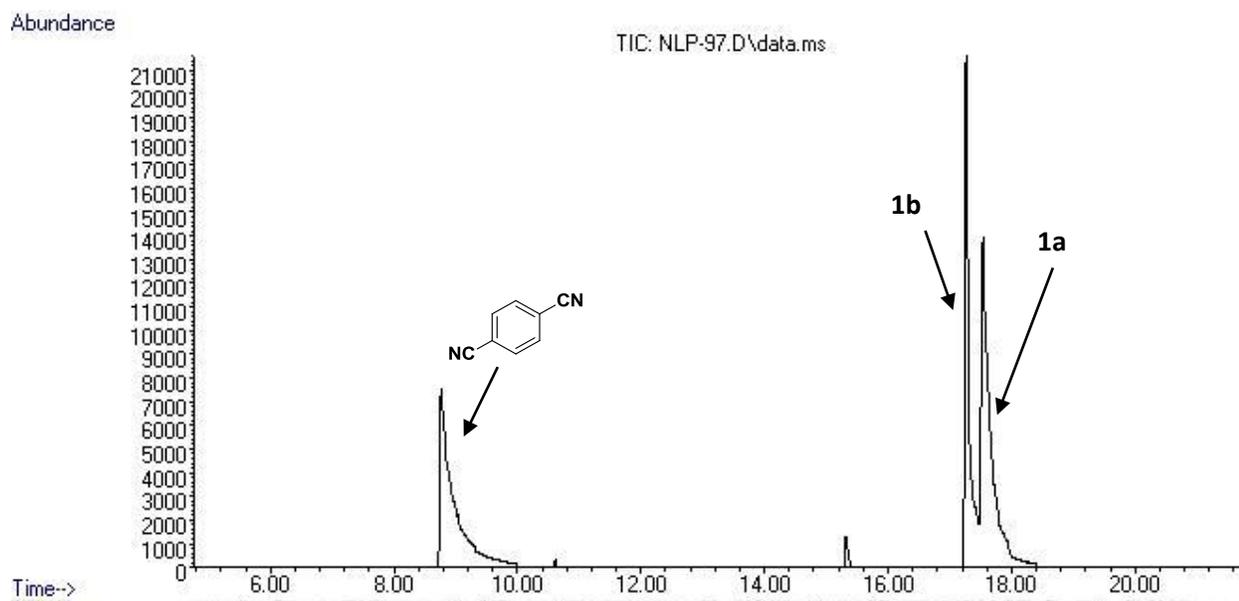
Anexo 11: Cromatograma obtenido en la reacción de hidrogenación de 1,4-dicianobenceno  
(Condiciones: 140°C, 75 psi H<sub>2</sub>, 0.5% mol [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>], 24 h)



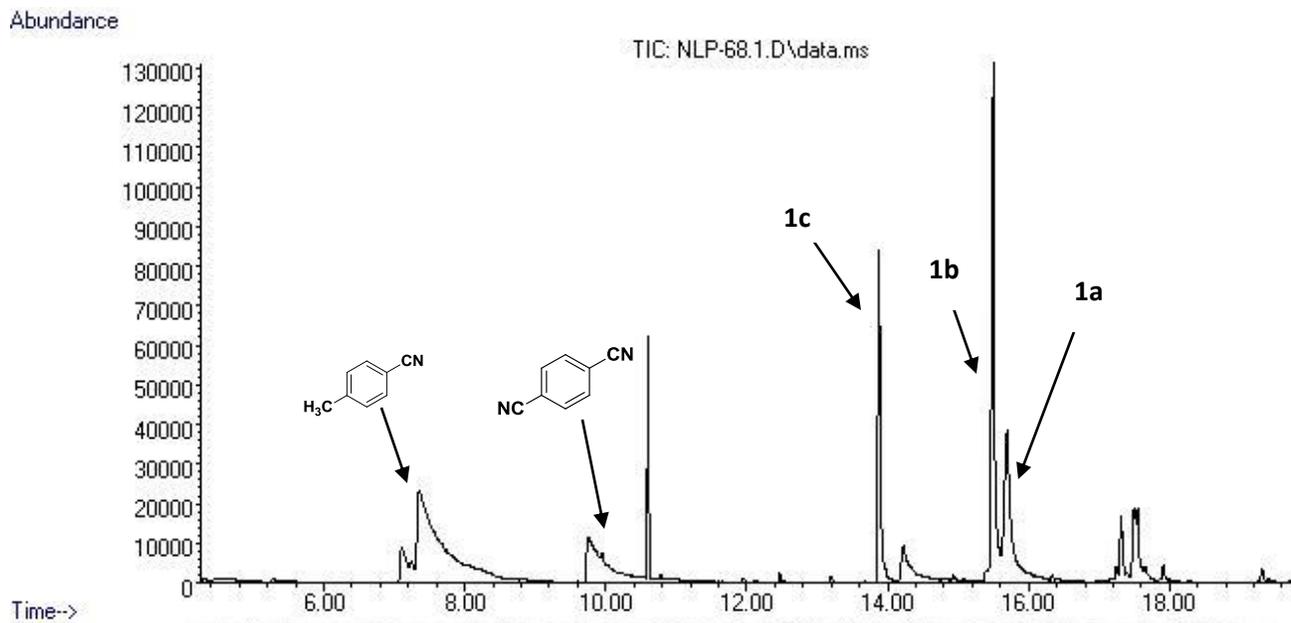
**Anexo 12: Cromatograma obtenido en la reacción de hidrogenación de 1,4-dicianobenceno**  
(Condiciones: 140°C, 150 psi H<sub>2</sub>, 0.25% mol [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>], 24 h)



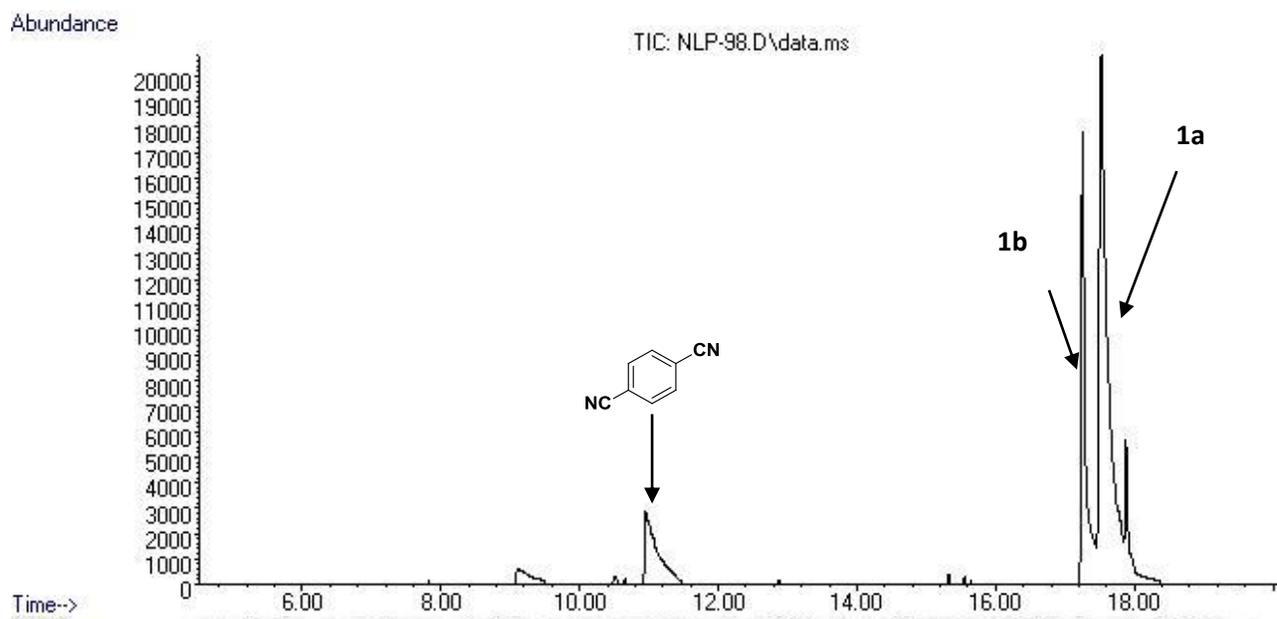
**Anexo 13: Cromatograma obtenido en la reacción de hidrogenación de 1,4-dicianobenceno**  
(Condiciones: 140°C, 150 psi H<sub>2</sub>, 0.5% mol [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>], 24 h)



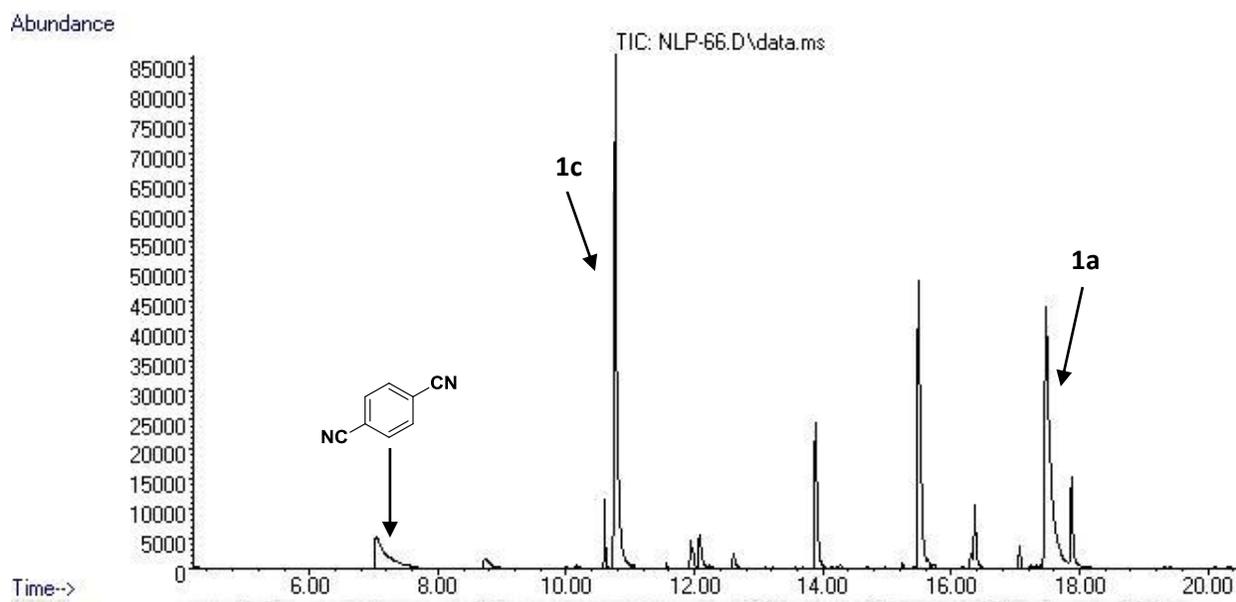
Anexo 14: Cromatograma obtenido en la reacción de hidrogenación de 1,4-dicianobenceno  
(Condiciones: 140°C, 150 psi H<sub>2</sub>, 0.5% mol [H<sub>4</sub>Ru<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub>], 24 h)



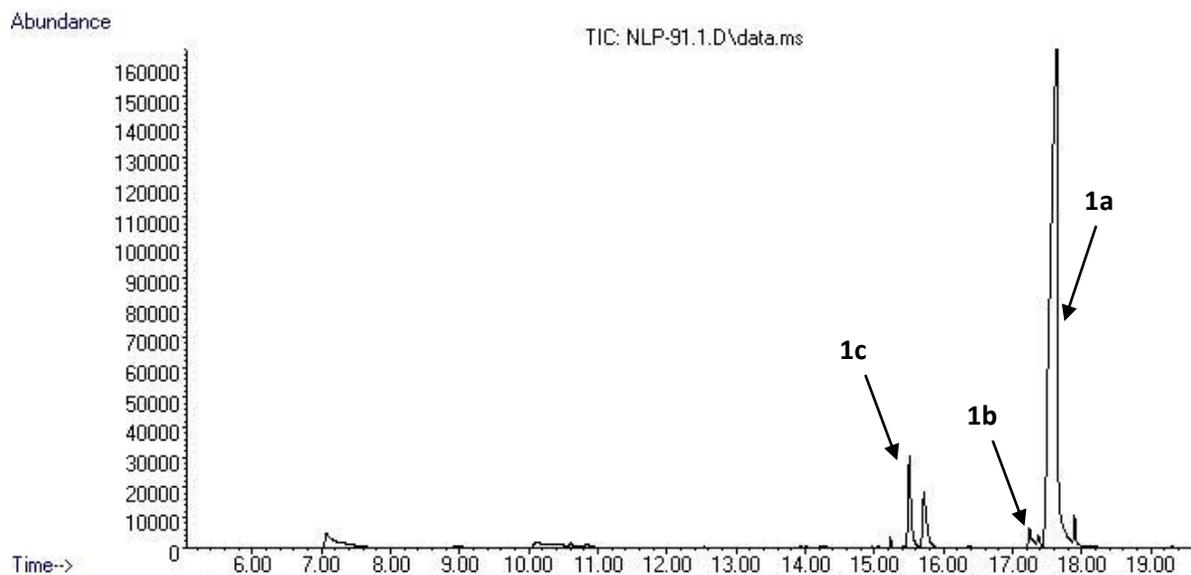
Anexo 15: Cromatograma obtenido en la reacción de hidrogenación de 1,4-dicianobenceno  
(Condiciones: 180°C, 150 psi H<sub>2</sub>, 0.5% mol [H<sub>4</sub>Ru<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub>], 72 h)



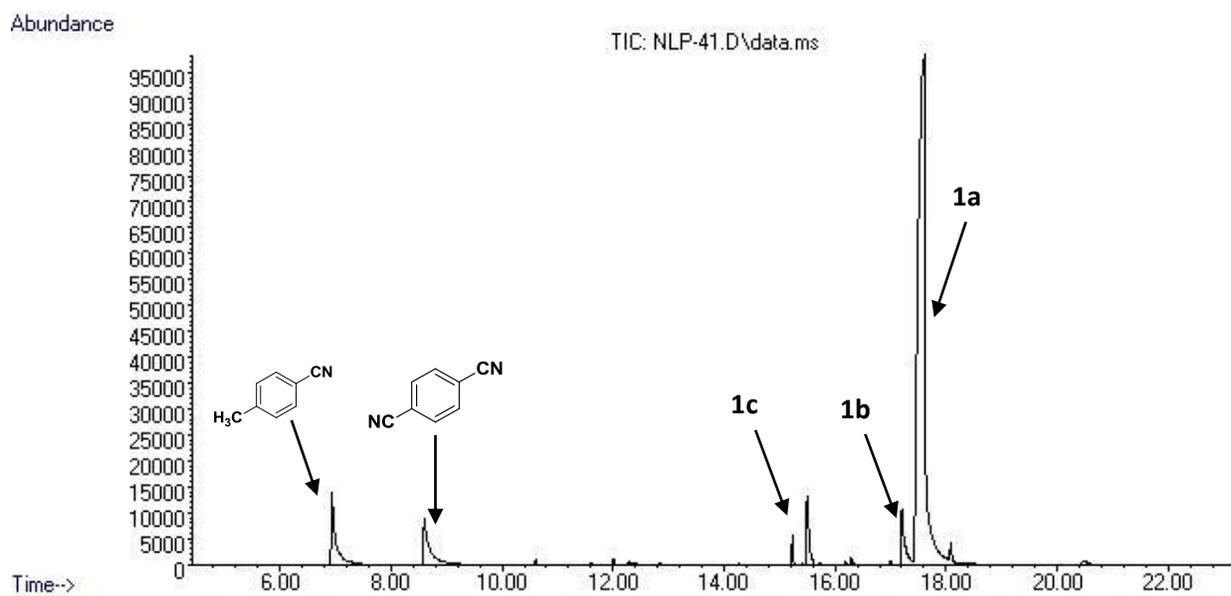
**Anexo 16: Cromatograma obtenido en la reacción de hidrogenación de 1,4-dicianobenceno**  
(Condiciones: 140°C, 150 psi H<sub>2</sub>, 0.5% mol [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 24 h]



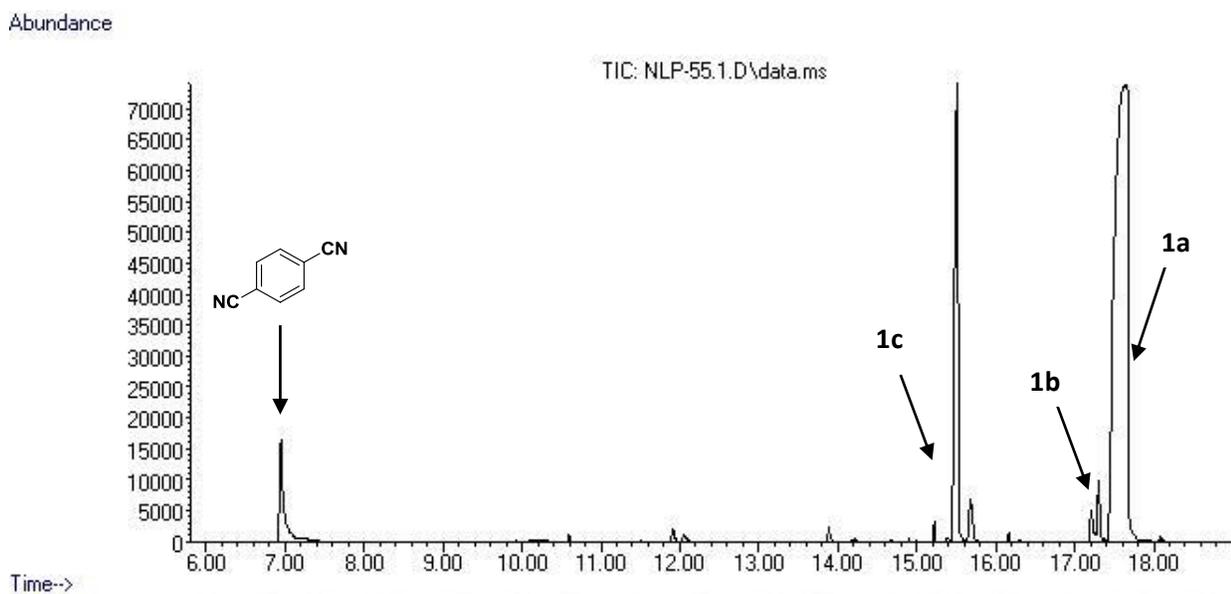
**Anexo 17: Cromatograma obtenido en la reacción de hidrogenación de 1,4-dicianobenceno**  
(Condiciones: 180°C, 150 psi H<sub>2</sub>, 0.5% mol [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 72 h]



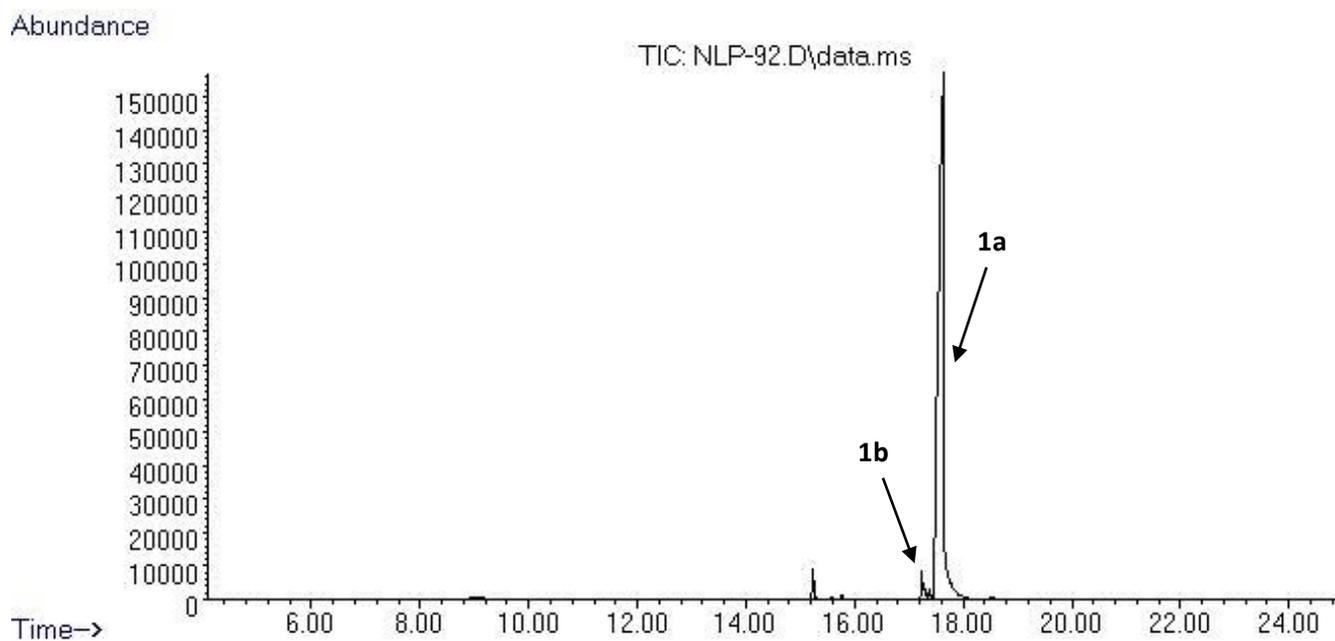
**Anexo 18: Cromatograma obtenido en la reacción de hidrogenación de 1,4-dicianobenceno (Condiciones: 140°C, 150 psi H<sub>2</sub>, 0.5% mol [Ru(H)<sub>2</sub>(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 24 h]**



**Anexo 19: Cromatograma obtenido de la prueba de mercurio en la reacción de hidrogenación de 1,4-dicianobenceno (Condiciones: 180°C, 150 psi H<sub>2</sub>, 0.1% mol [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>], 72 h, Hg(0))**

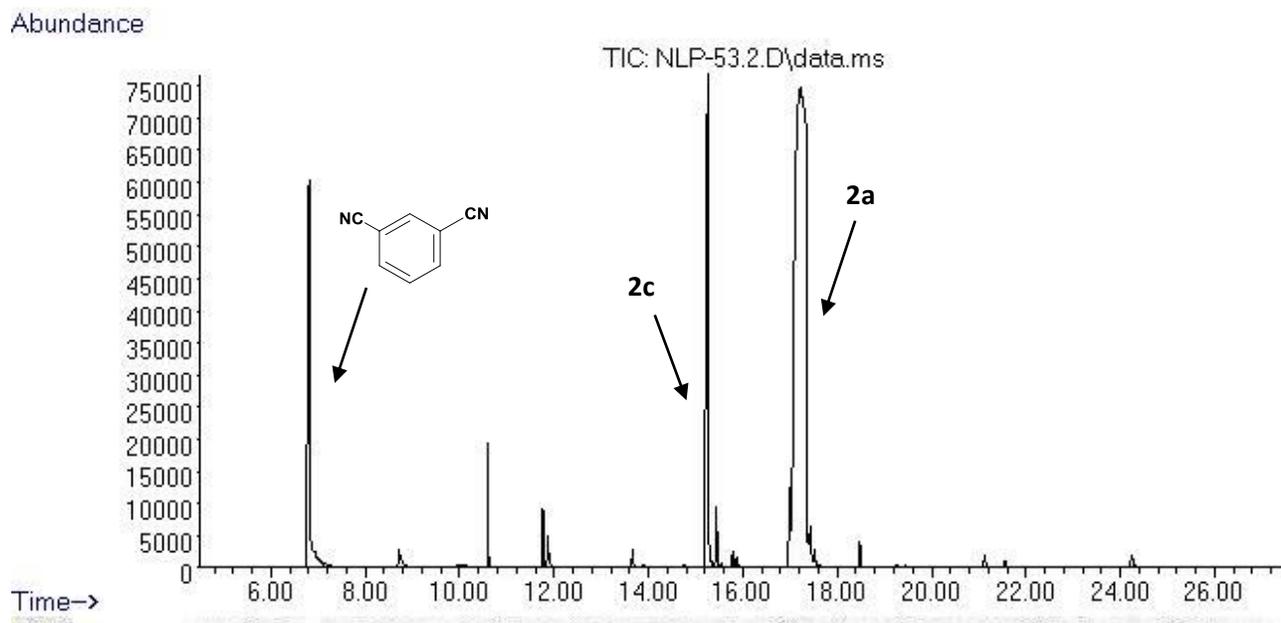
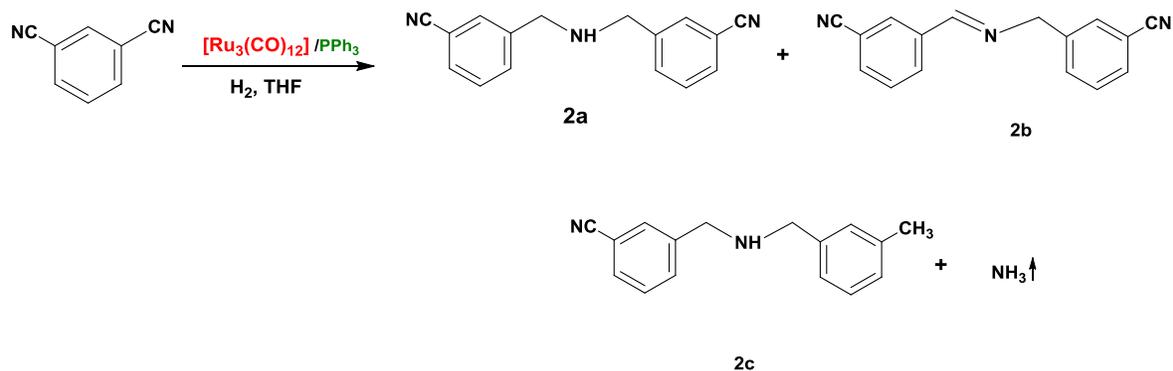


Anexo 20: Cromatograma obtenido de la prueba de mercurio en la reacción de hidrogenación de 1,4-dicianobenceno (Condiciones: 180°C, 150 psi H<sub>2</sub>, 0.5% mol [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>], 72 h, Hg(0))

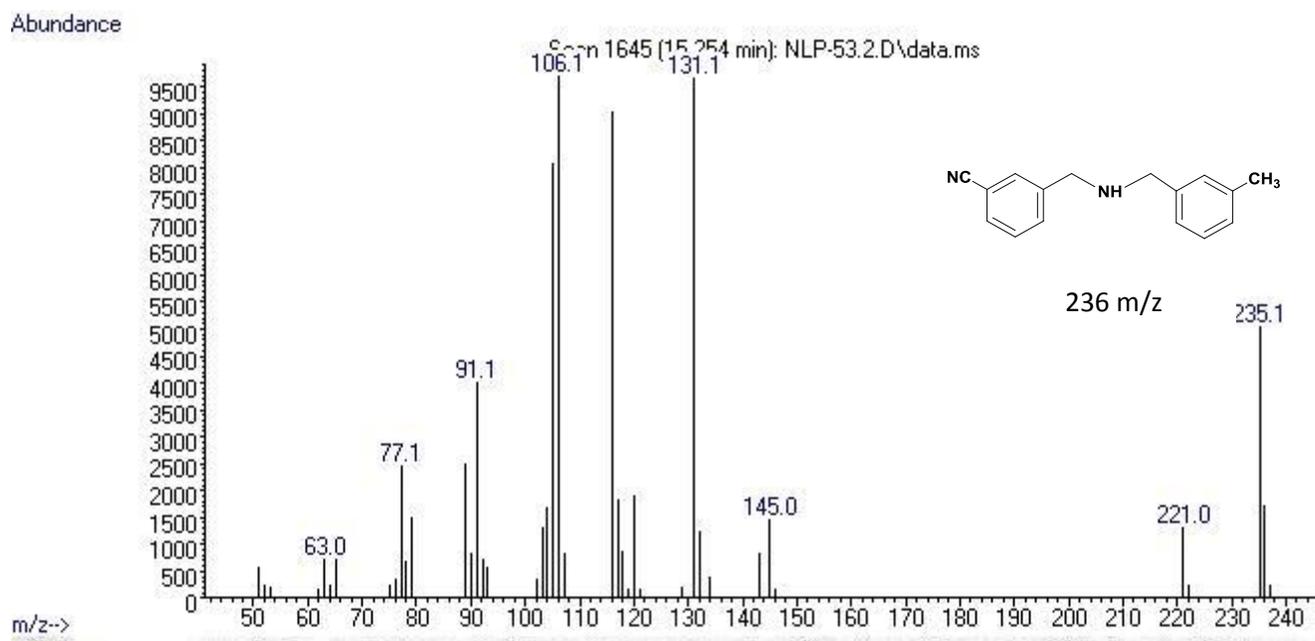


Anexo 21: Cromatograma obtenido de la prueba de mercurio en la reacción de hidrogenación de 1,4-dicianobenceno (Condiciones: 140°C, 150 psi H<sub>2</sub>, 0.5% mol [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>], 24 h, Hg(0))

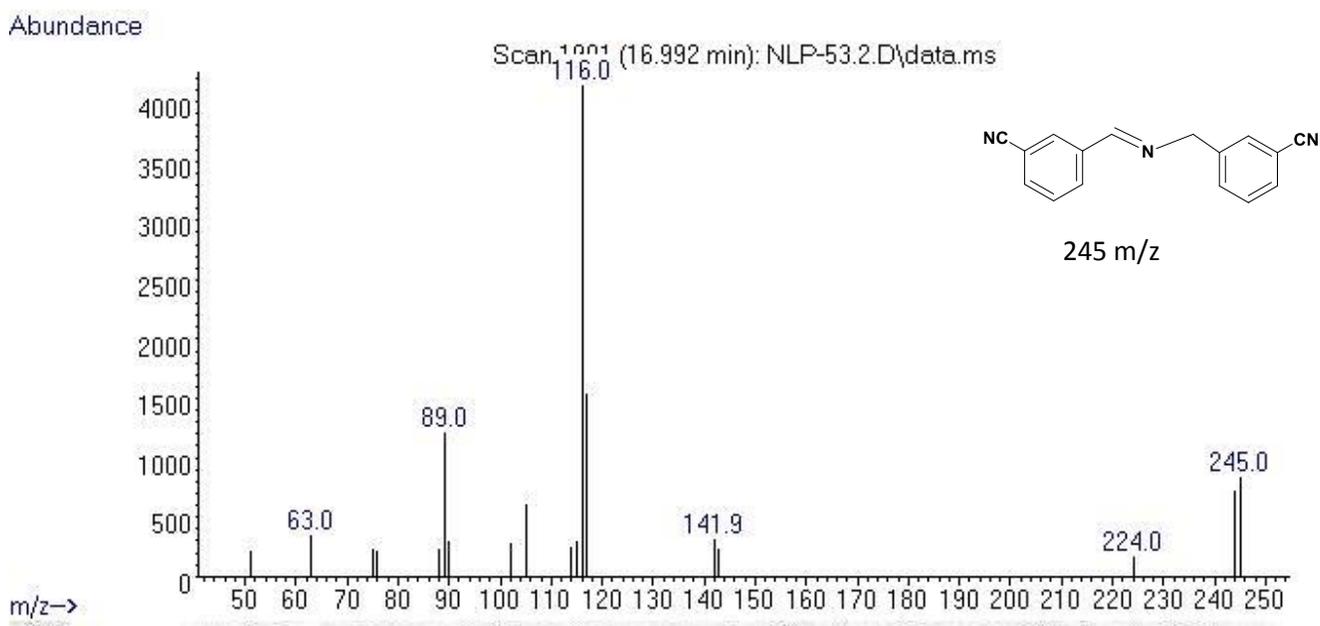
## Hidrogenación de 1,3-dicianobenceno



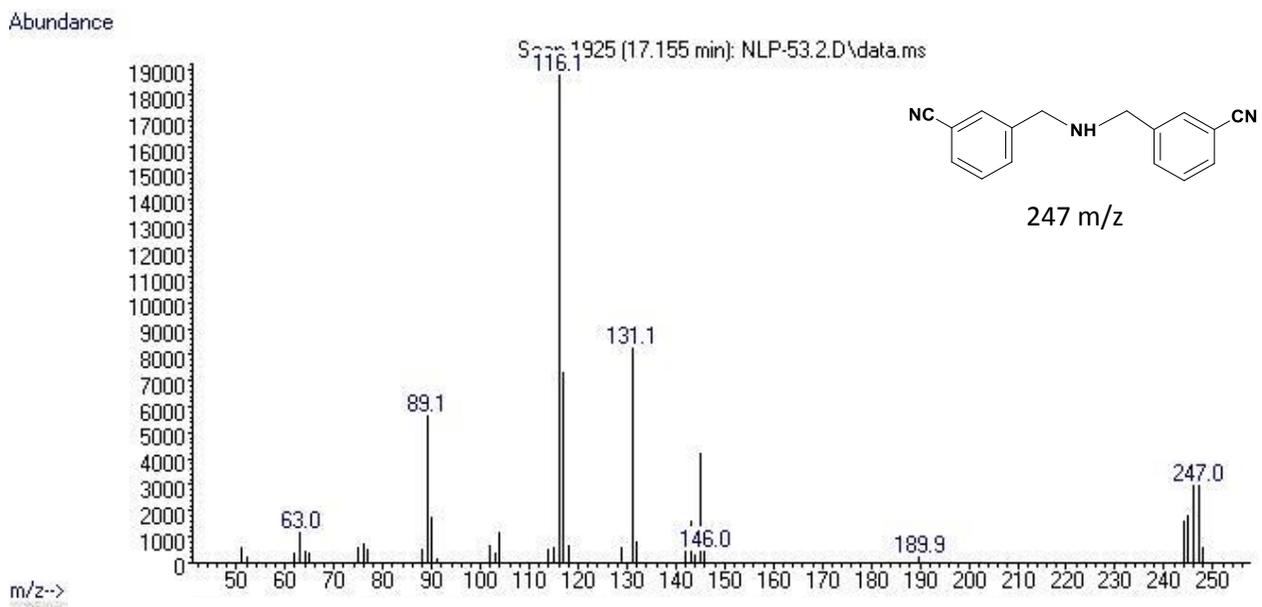
Anexo 22: Cromatograma obtenido de la reacción de hidrogenación de 1,3-dicianobenceno  
(Condiciones: 180°C, 150 psi  $H_2$ , 0.1% mol  $[Ru_3(CO)_{12}]$ , 72 h)



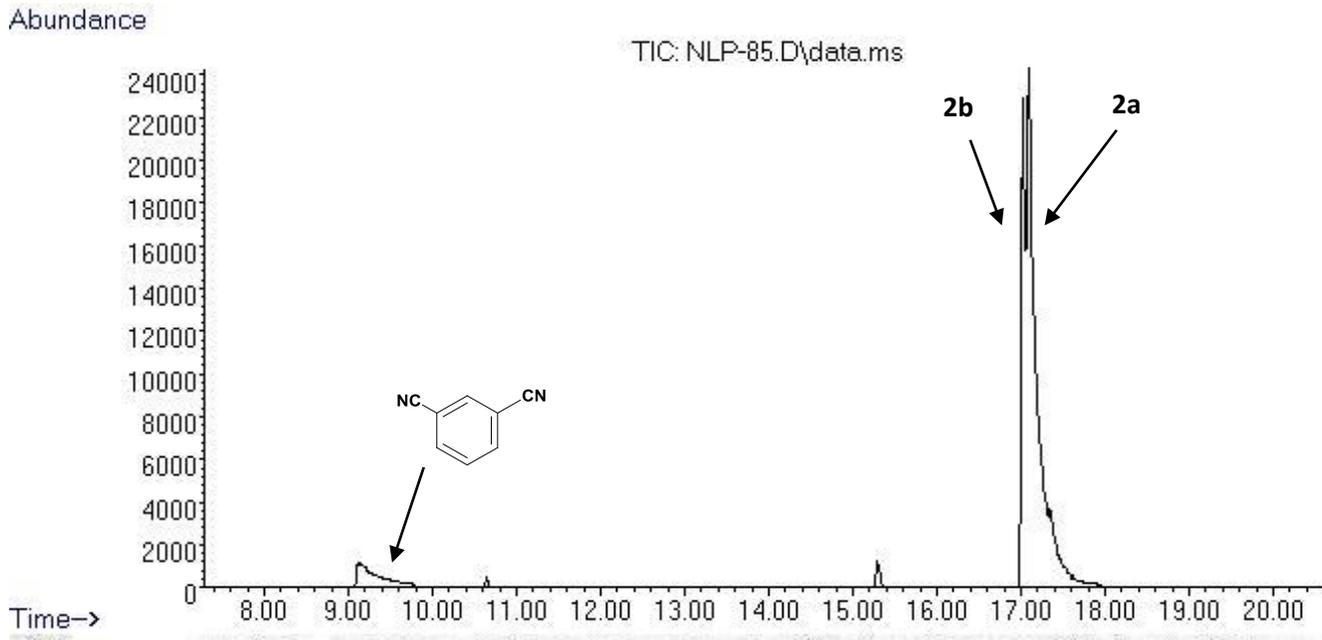
Anexo 23: Espectro de masas del producto 2c (masa 236 uma)



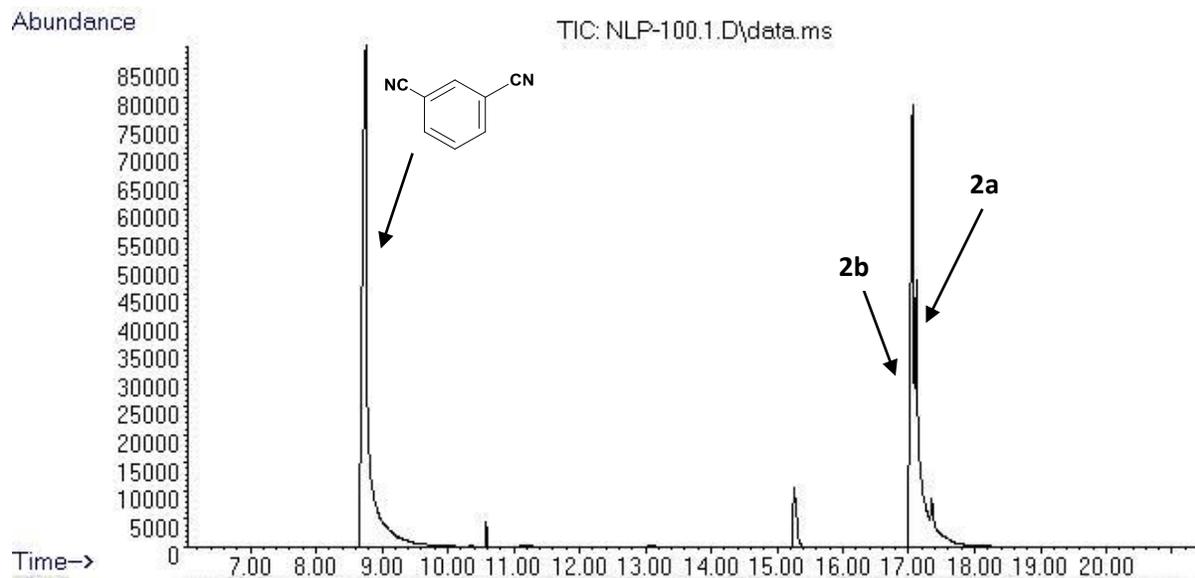
Anexo 24: Espectro de masas del producto 2b imina secundaria (masa 245 uma)



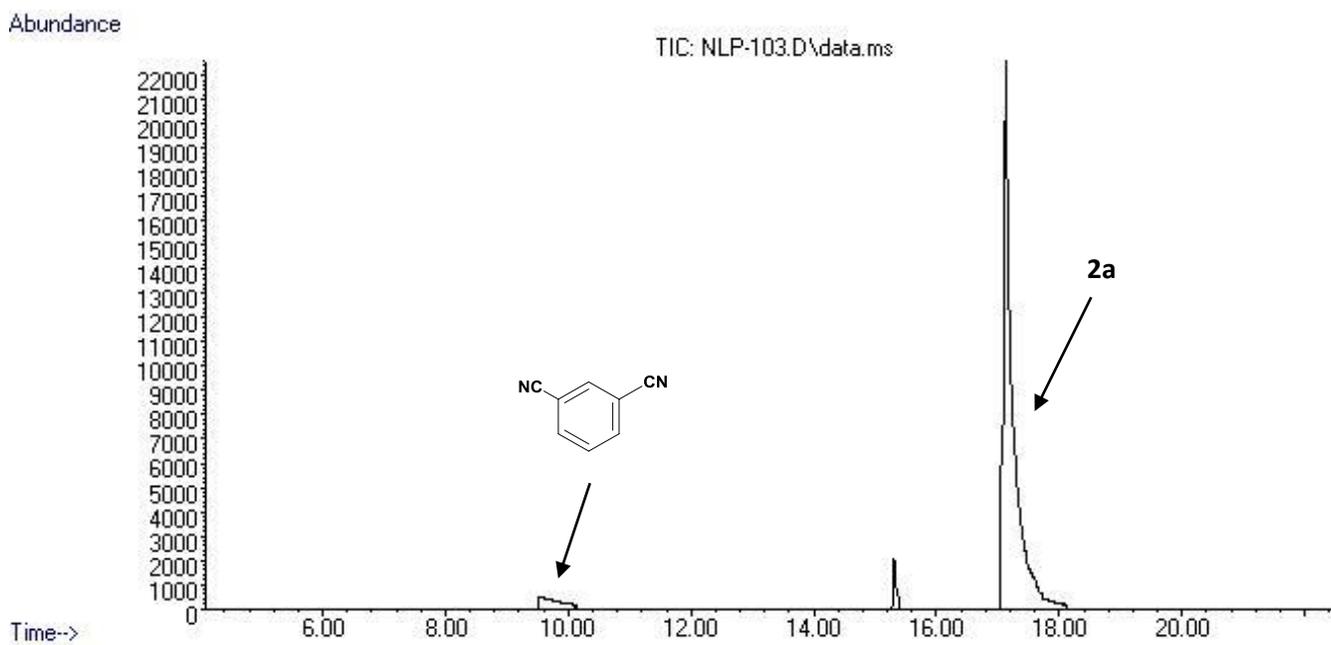
Anexo 25: Espectro de masas del producto 2a amina secundaria (masa 247 uma)



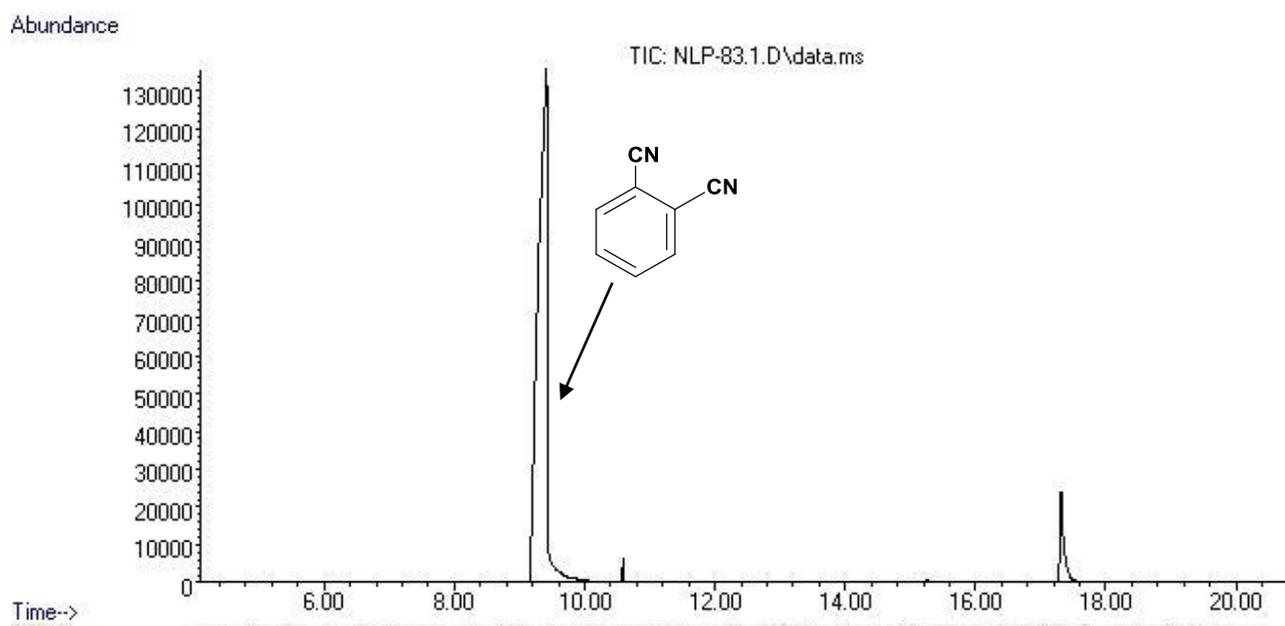
Anexo 26: Cromatograma obtenido de la reacción de hidrogenación de 1,3-dicianobenceno  
(Condiciones: 140°C, 150 psi H<sub>2</sub>, 0.5% mol [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>], 24 h)



**Anexo 27: Cromatograma obtenido de la reacción de hidrogenación de 1,3-dicianobenceno**  
(Condiciones: 140°C, 75 psi H<sub>2</sub>, 0.5% mol [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>], 24 h)



**Anexo 28: Cromatograma obtenido de la reacción de hidrogenación de 1,3-dicianobenceno**  
(Condiciones: 140°C, 150 psi H<sub>2</sub>, 0.5% mol [Ru(H)<sub>2</sub>(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 24 h)



**Anexo 29: Cromatograma obtenido de la reacción de hidrogenación de 1,2-dicianobenceno**  
(Condiciones: 140°C, 150 psi H<sub>2</sub>, 0.5% mol [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>], 24 h)