

Hidrogenación de *d*-glucosa catalizada por complejos de rutenio conteniendo ligandos triarilfosfinas en medio homogéneo y bifásico-acuoso

Hernández Octavio

Laboratorio de Química Inorgánica
Universidad del Zulia
octaviohernandez.21@gmail.com
Venezuela

Rosales1 Merlin

Laboratorio de Química Inorgánica
Universidad del Zulia
octaviohernandez.21@gmail.com
Venezuela

Ferrer Alexis

Laboratorio de Instrumentación Analítica
Universidad del Zulia
octaviohernandez.21@gmail.com
Venezuela

Fecha de recepción: 06-03-2014 Fecha de aceptación: 10-04-2014

Resumen

En esta investigación se llevó a cabo la hidrogenación de D-glucosa a sorbitol (D-glucitol), un edulcorante de uso industrial, empleando como precursores catalíticos sistemas de rutenio conteniendo ligandos triarilfosfinas, tales como trifenilfosfina (PPh₃), tri(*p*-toluil) fosfina [P(*p*-tol)3], trifenilfosfina monosulfonada (TFFMS) y trifenilfosfina trisulfonada (TFFTS), tanto en medio homogéneo (agua) como bifásico-acuoso. Los precatalizadores con ligandos sulfonados se prepararon *in situ* en el

medio de reacción por adición de la respectiva fosfina sulfonada (TFFMS y TFFTS) a la solución acuosa de RuCl₃·3H₂O, encontrándose que ambos sistemas resultaron ser activos, bajo condiciones moderadas de reacción (96% de conversión a 10 bar de H₂ y 100 °C con el Ru/TFFTS y 100% de conversión a 5 bar de H₂ y 100 °C con el sistema Ru/TFFMS) en un tiempo de reacción de 8 h. Los complejos RuCl₂(PPh₃)₃ y RuCl₂(P*p*-tol)₃ resultaron ser catalizadores poco activos (< 10%) para la hidrogenación bifásica-acuosa de D-glucosa, bajo las mismas condi-

ciones de reacción. Sin embargo, el catalizador de trifenilfosfina fue activo para esta reacción en presencia de un agente transferente de fase como el cloruro de cetiltrimetilamonio (CTAC), lográndose una conversión del 62% en un periodo de 24 h, bajo las mismas condiciones que el sistema Ru/TFFTS. Cabe destacar que en la literatura no existe reporte de hidrogenación de sacáridos mediante catálisis bifásica-acuosa.

Palabras clave: Hidrogenación; bifásica-acuosa; rutenio; *D*-glucosa; sorbitol; triarilfosfina

Hydrogenation of catalyzed d-glucose by complex of ruthenium containing triarylphosphines ligands in the middle homogeneous and biphasic-aqueous

Abstract

In this investigation the hydrogenation of D-glucose to sorbitol (D-glucitol), a sweetener for industrial use, was carried out using as catalytic precursors ruthenium systems containing triarylphosphine ligands, such as triphenylphosphine (PPh₃), tri (p-tolyl) phosphine [P (p-tol)₃], triphenylphosphine monosulfonated (TFFMS) and trisulfonated triphenylphosphine (TFFTS), both in homogeneous (water) and biphasic-aqueous medium. The precatalysts with sulfonated ligands were prepared in situ in the reaction me-

diu by adding the respective sulfonated phosphine (TFFMS and TFFTS) to the aqueous solution of RuCl₃ · 3H₂O, it being found that both systems were found to be active, under moderate conditions of reaction (96% conversion at 10 bar H₂ and 100 ° C with Ru / TFFTS and 100% conversion at 5 bar H₂ and 100 ° C with the Ru / TFFMS system) in a reaction time of 8 h. The complexes RuCl₂ (PPh₃)₃ and RuCl₂ (Pp-tol)₃ were found to be poorly active catalysts (<10%) for the biphasic-aqueous hydrogenation of D-glucose, under the same reaction conditions. However, the tri-

phenylphosphine catalyst was active for this reaction in the presence of a phase transfer agent such as cetyltrimethylammonium chloride (CTAC), achieving a conversion of 62% in a period of 24 h, under the same conditions as the Ru system. / TFFTS. It should be noted that in the literature there is no report of hydrogenation of saccharides by biphasic-aqueous catalysis.

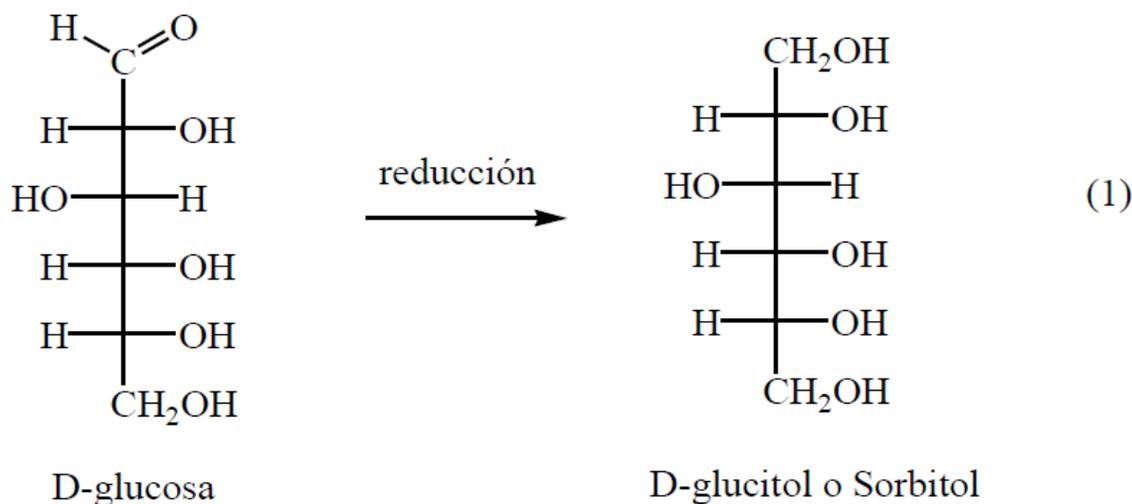
Keywords: Hydrogenation; biphasic-aqueous; ruthenium; D-glucose; sorbitol; triarylphosphine

Introducción

La hidrogenación homogénea de compuestos carbonílicos (aldehídos y cetonas) catalizada por complejos de metales de transición ha sido estudiada en detalle, en especial, aquellas

catalizadas por complejos organometálicos de rutenio (Sánchez-Delgado y Rosales (1993). Un caso particular de este tipo de reacción es la hidrogenación de sacáridos, cuyos productos son de gran utilidad a nivel industrial. Así, por ejemplo, el sorbitol,

fórmula empírica $C_6H_8(OH)_6$, se obtiene industrialmente por reducción del monosacáridos más común, la D-glucosa (Ecuación 1), (Fenema, 2000).



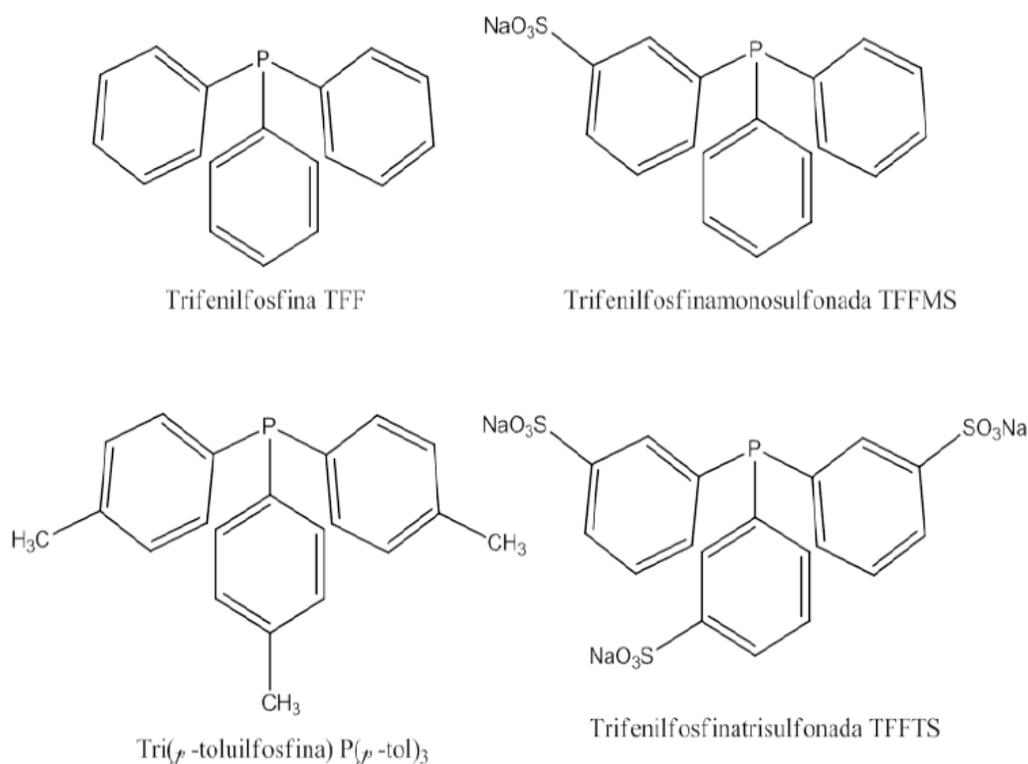
La hidrogenación de *D-glucosa* se ha estudiado exhaustivamente mediante catálisis heterogénea utilizando principalmente rutenio y níquel como catalizadores. Existen muy pocos reportes en catálisis homogénea; los precursores son complejos organometálicos de rutenio conteniendo ligandos solubles en solventes lipófilos como la trifenilfosfina (PPh_3) donde utilizan una solución homogénea trifásica que incluye dos solventes orgánicos y una pequeña cantidad de agua, y ligandos solubles

en solventes hidrófilos como carboximetil celulosa (CM), trifenilfosfinamonosulfonada (TFFMS) y trifenilfosfinatrisulfonada (TFFTS) estos le confieren al catalizador organometálico solubilidad en agua para reacciones homogéneas acuosas (Figura 1); (Kruse y Wright, 1993; Kolaric y Sunjic, 1996; Cornils y Herrmann, 1997).

A lo largo de la historia del desarrollo de la catálisis homogénea, se han buscado continuamente formas

de combinar las características de reactividad deseables de los complejos organometálicos (catálisis homogénea) con modos prácticos para la recuperación y el reciclaje de los catalizadores (catálisis heterogénea). Uno de los avances más importantes de la catálisis homogénea en los últimos veinte años lo constituye la introducción de la técnica bifásica-acuosa.

Figura 1. Estructuras de las triarilfosfinas utilizadas como ligandos en la hidrogenación de D-glucosa catalizada por sistemas de rutenio.



En la Figura 2 se presenta un esquema del proceso catalítico bifásico líquido-líquido, donde la fase que contiene los reactantes es muy poco miscible con la fase que contiene el catalizador. En general, el sustrato se solubiliza en un solvente orgánico apolar y el catalizador en la fase polar (agua en el caso de la catálisis bifásica-acuosa); la reacción catalítica

ocurre en la fase polar o en la interfase, reteniendo los modos y mecanismos de las reacciones homogéneas, en un proceso “heterogéneo” sobre un catalizador inmovilizado sobre un “soporte líquido”. De esta manera, se combinan las ventajas químicas de la catálisis homogénea con las ventajas físicas de la heterogénea; al final del proceso los productos son separados

generalmente por decantación y la fase que contiene el catalizador puede ser usada nuevamente [Cornils y Herrmann, 1997; Páez, 1997; Barton et al., (2002); Herrmann y Kohlpaintner, 1993; Cornils y Wiebus, 1995; Kuntz, 1987; Papadogianakis y Sheldon, 1996].

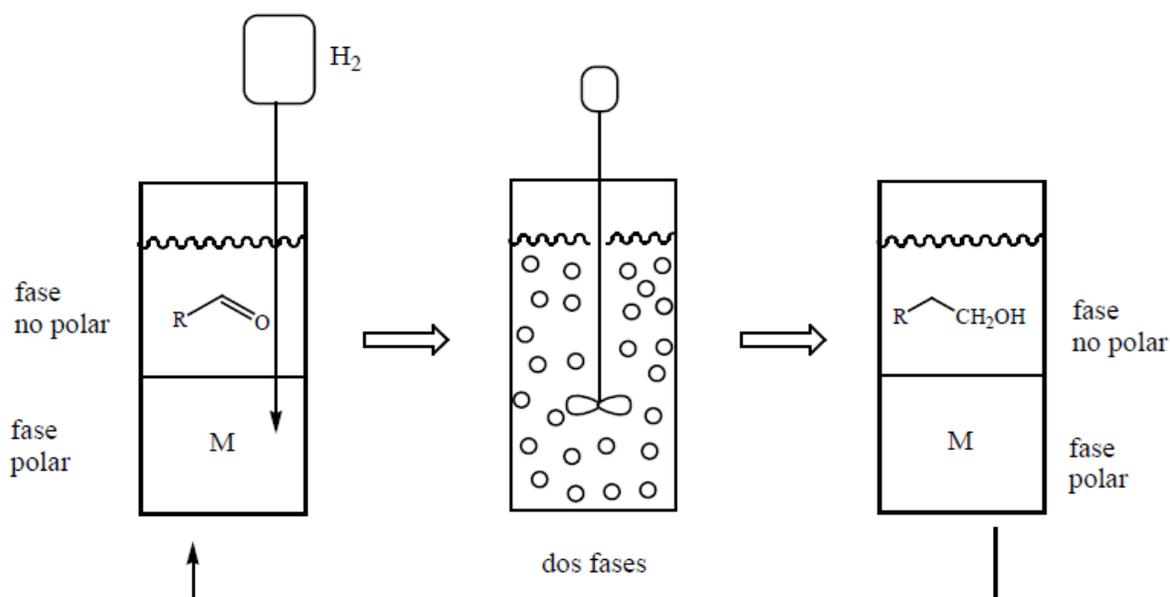


Figura 2. Esquema simplificado de un proceso catalítico bifásico líquido-líquido

Aunque se ha reportado el uso de complejos de rutenio y osmio en la hidrogenación bifásica-acuosa de compuestos carbonílicos, principalmente aldehídos y cetonas, no existen reportes de hidrogenación de sacáridos bajo estas condiciones. Considerando, que el sorbitol puede ser producido a partir de *D*-glucosa a través de un proceso catalítico homogéneo utilizando catalizadores de rutenio, se ha propuesto que este proceso de hidrogenación puede realizarse en medio bifásico, utilizando un complejo de rutenio soluble en una fase orgánica (tolueno) y una fase acuosa que contenga la *D*-glucosa y eventualmente el producto de reducción (sorbitol), posiblemente en presencia de un agente transferente de fase. Por

esa razón para diferenciarla se denominará en este trabajo catálisis-bifásica inversa que es el caso contrario a como se ha venido trabajado a lo largo de estos años [Cornils y Herrmann, 1997; Páez, 1997; Barton *et al.*, (2002); Herrmann y

Kohlpaintner, 1993; Cornils y Wiebus, 1995; Kuntz, 1987; Papadogianakis y Sheldon, 1996; Barros *et al.*, (2004)].

El objetivo de esta investigación es evaluar la actividad catalítica de complejos de rutenio del tipo $\text{RuCl}_2(\text{PR}_3)_3$ ($\text{PR}_3 = \text{TFFMS}$ y TFFTS) en la hidrogenación homogénea en fase acuosa de *D*-glucosa utilizando agua como solvente y de sistemas

del tipo Ru/PR_3 [$\text{PR}_3 = \text{PPh}_3$ y $\text{P}(\text{p-tol})_3$] en la hidrogenación bifásica de *D*-glucosa utilizando una mezcla 1:1 de agua y tolueno como solvente.

Materiales y Métodos

Reacción de hidrogenación en fase homogénea

En un vaso de vidrio Pyrex dentro de un autoclave de acero Parr Instrument (capacidad de 125 mL) se adicionó una solución acuosa de *D*-glucosa (0,2 M, 15 mL), la sal de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y los equivalentes correspondientes de la respectiva fosfina hidrosoluble (TFFMS o TFFTS), de manera tal que la relación catalizador:sustrato sea 1:100. El reactor

se cerró y se desoxigenó mediante tres ciclos de carga y descarga con argón, luego se cargó la presión de hidrógeno y se calentó a la temperatura de trabajo.

Reacciones de hidrogenación en medio bifásico-acuoso

Las reacciones catalíticas en medio bifásico-acuoso se realizaron de manera similar a la descrita anteriormente, adicionando una solución del catalizador preformado Ru/PPh₃ o Ru/Pp-tol₃ en tolueno (15 mL) a una solución acuosa de *D*-glucosa (0,2 M, 15 mL), en relación 1:100 con respecto al sustrato. En reacciones posteriores, la solución orgánica que contiene el catalizador se reutilizó. Reacciones en medio bifásico-acuoso usando cloruro de cetiltrimetilamonio (CTAC) como agente transferente de fase.

La solución de *D*-glucosa se preparó junto al agente transferente de fase CTAC, al mezclar una solución de *D*-glucosa (0,4 M, 10 mL) con una solución de CTAC (10 ml) a una concentración adecuada, para obtener finalmente una solución de *D*-glucosa (0,2 N, 20 mL). Se tomaron 15 mL de esta solución para realizar la reacción catalítica, como se describió anteriormente, y dejando 5 mL como solución patrón para la cuantificación por DNS.

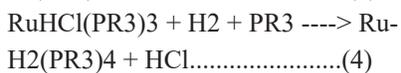
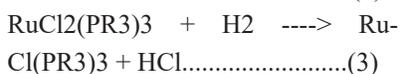
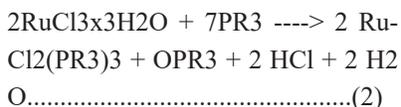
Cuantificación de la conversión a sorbitol por el método del ácido dinitrosalicílico (DNS) Al finalizar las reacciones homogéneas o bifásicas, la composición de las mezclas catalíticas

se analizaron por el método del ácido dinitrosalicílico (DNS) para azúcares reductores, mediante el uso de un espectrofotómetro UV-Visible empleando una curva de calibración de *D*-glucosa. De esta manera se determinó la *D*-glucosa remanente luego del proceso de reacción y la conversión a sorbitol se calculó por la diferencia de la concentración inicial y final de *D*-glucosa (Millar,1959; Purdue Engineering Annual Report, 2009).

Resultados y Discusión

Formación de los catalizadores en reacciones homogéneas en fase acuosa

Los catalizadores de rutenio (II) utilizados para la hidrogenación de *D*-glucosa a sorbitol (*D*-glucitol) en fase homogénea acuosa se prepararon in situ en el medio de reacción, por adición de seis equivalentes de la fosfina sulfonada respectiva (TFFMS o TFFTS) a una solución acuosa de *D*-glucosa 0,2 M y tricloruro de rutenio trihidratado, en una relación catalizador:sustrato 1:100, mediante la siguiente secuencia de reacciones (Ecuaciones 2, 3 y 4).

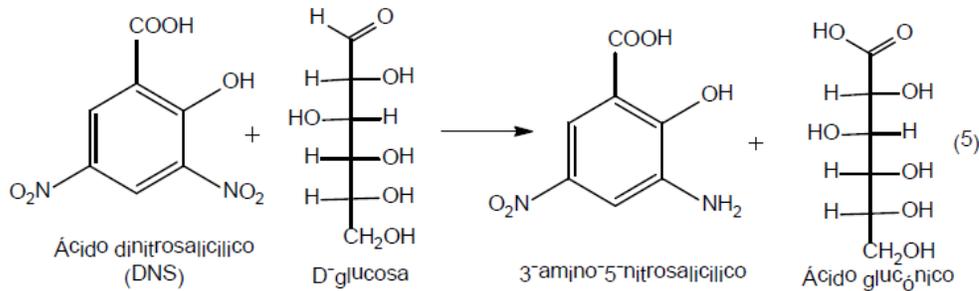


En la hidrogenación de carbohidratos se han evidenciado la formación de las especies RuHCl(PR₃)₃ y

RuH₂(PR₃)₄, y en menor proporción dímeros de rutenio, formados in situ; estas especies han sido detectadas mediante estudios de RMN (Kolaric y Sunjic, 1996; Heinen *et al.*(1999); Kolaric y Sunjic, 1996).

Cuantificación del *D*-glucitol (sorbitol)

La cuantificación de la conversión de *D*-glucosa a *D*-glucitol (sorbitol) se realizó utilizando el método del ácido dinitrosalicílico (DNS) al determinar la *D*-glucosa remanente luego del proceso de reacción y por diferencia la conversión hacia sorbitol; el cromóforo de 3-amino- 5-nitrosalicílico (Ecuación 5) muestra una banda de absorción a 540 nm, la cual se utiliza para la determinación por UV-Visible (Millar, 1959; Purdue Engineering Annual Report, 2009). Los complejos de rutenio conteniendo los ligando TFFMS y TFFTS absorben a longitudes menores a 450 nm por lo que no interfieren con la determinación.



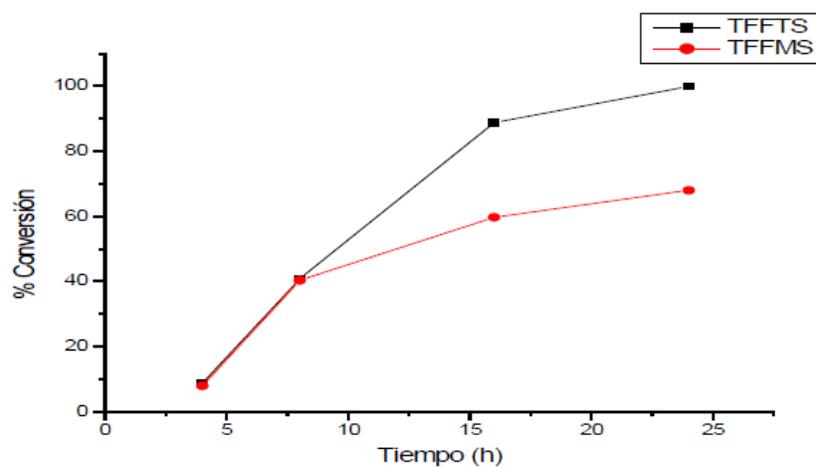
Reacciones homogéneas-acuosas

Los sistemas de rutenio con fosfinas sulfonadas mostraron ser activos catalíticamente para la hidrogena-

ción homogénea acuosa de *D*-glucosa a sorbitol (*D*-glucitol) a 100 °C y 30 bar de presión de hidrógeno. Los resultados se muestran en la Figura 3, el catalizador que presentó la mejor actividad catalítica fue el sistema

de Ru/TFFTS (100 % de conversión) comparado con su análogo Ru/TFFMS (68% de conversión) en 24 horas de reacción.

Figura 3. Hidrogenación de *D*-glucosa en medio homogéneo-acuoso catalizada por sistemas de Ru/TFFMS y Ru/TFFTS (P = 30 bar H₂; T = 100 °C).



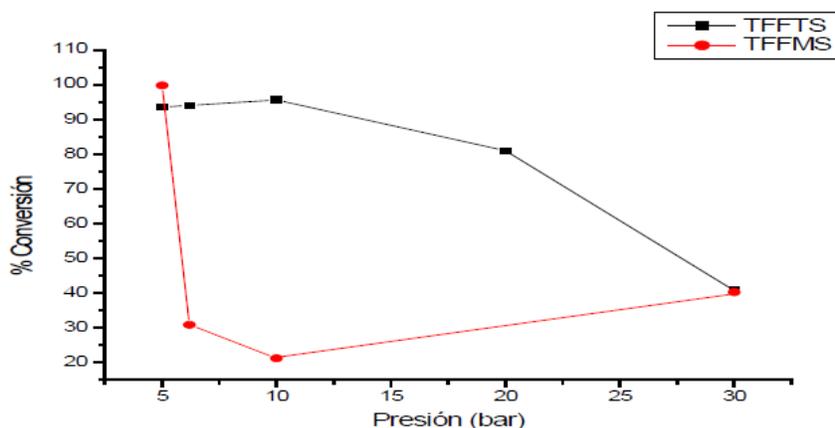
Efecto de la Presión

Para estudiar el efecto de la presión sobre la actividad catalítica de los sistemas de rutenio, Ru/TFFMS y Ru/ TFFTS, este parámetro se varió

entre 5 y 30 bar. Para ambos sistemas se observó la mayor actividad catalítica al disminuir la presión de hidrogeno (Figura 4). Los porcentajes de conversión fueron 100% y 96% a 5 bar para los sistemas Ru/ TFFMS

y Ru/TFFTS, respectivamente. No existen reportes comparables en literatura donde al disminuir la presión de hidrogeno aumente la conversión.

Figura 4. Efecto de la presión de hidrogeno sobre la actividad de los sistemas de Ru/ TFFMS y Ru/TFFTS (T =100 °C; t = 8 h).



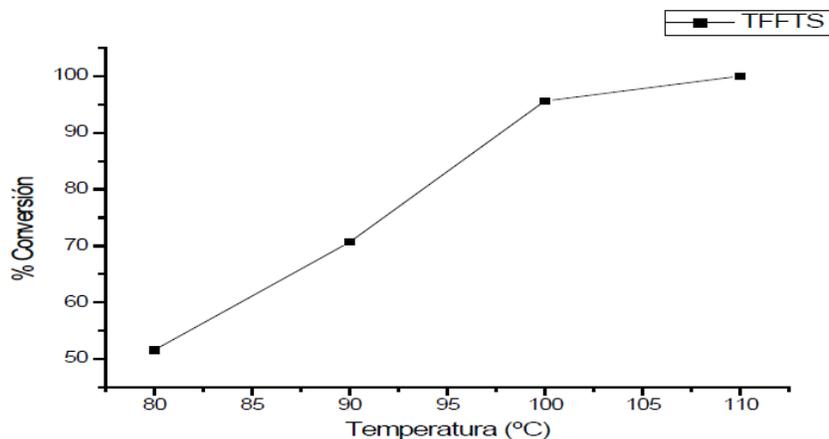
Efecto de la Temperatura

Se estudió el efecto de la temperatura para el sistema de rutenio Ru/ TFFTS cuyo comportamiento al dis-

minuir la presión fue parecido entre 5 y 10 bar; la temperatura se varió desde 80 hasta 110 °C, manteniendo constantes las concentraciones del catalizador y de D-glucosa y la

presión de hidrógeno (10 bar) en un tiempo de reacción de 8 horas. Los resultados se muestran en la Figura 5.

Figura 4. Efecto de la presión de hidrogeno sobre la actividad de los sistemas de Ru/ TFFMS y Ru/TFFTS (T =100 °C; t = 8 h).



Los porcentajes de conversión aumentaron conforme aumenta la temperatura como ocurre en cualquier reacción de hidrogenación homogénea. Utilizando la ecuación de Arrhenius se determinó la energía de activación (E_a) del proceso catalítico la cual es 6,8 kcal/mol y el factor de frecuencia de 9,8 (Levine, 2004).

Hidrogenación catalítica bifásica-acuosa de D-glucosa

catalizada por los sistema Ru/PR3 [PR3 = PPh3, P(*p*-tol)3]

La catálisis bifásica-acuosa de monosacáridos no ha sido reportada en la literatura hasta los momentos. Para la hidrogenación bifásica-acuosa de la D-glucosa, se seleccionó el sistema de Ru/PPh3 como precursor catalítico, se varió la presión, la temperatura y el tiempo de reacción; ya

que no se pudo partir estrictamente de los resultados obtenidos en reacciones homogéneas. Los resultados se muestran en la Tabla 1, los cuales indican que los porcentajes de conversión obtenidos fueron bastantes bajos (por debajo del 10 %). Sin embargo, las mejores condiciones de reacción resultaron ser las mismas que con el sistema homogéneo Ru/TFPTS.

Tabla 1. Hidrogenación bifásica-acuosa de D-glucosa catalizada por Ru/PPh3

P (bar)	T(°C)	t (h)	Conversión (%)
10	90	8	3
10	100	8	4
10	110	8	3
10	100	24	8
30	90	8	1
30	100	8	2
30	110	8	2
30	100	24	5

Condiciones: [cat] = 2,0 mM, [D-glucosa] = 0,2 M.

Efecto de la naturaleza de la fosfina sobre la actividad catalítica

Con la finalidad de estudiar la in-

fluencia de una fosfina más básica sobre la hidrogenación bifásica-acuosa de la D-glucosa, se empleó el sistema Ru/Pp-tol3 como precursor catalíticos bajo las mismas condiciones de

reacción; que el sistema Ru/PPh3. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Efecto de la naturaleza de la fosfina sobre la hidrogenación bifásica-acuosa de D-glucosa catalizada por los sistemas Ru/PPh₃ y Ru/P(*p*-tol)₃.

Fosfina	% Conversión
PPh ₃	8
P(<i>p</i> -tol) ₃	4

Condiciones: [cat]=2,0 mM, [D-glucosa]=0,2 M, P=10 bar, T=100 °C, t=24 h.

Como se puede observar en la Tabla 2, la presencia de una fosfina más básica en el complejo produce una reducción de su actividad catalítica. Este hecho se atribuye a que en tolueno el ligando PPh₃ es menos soluble que el ligando P(*p*-tol)₃ y por lo tanto el sistema Ru/P(*p*-tol)₃ es más afín a la fase orgánica disminuyendo

la interacción con la fase acuosa.

Efecto de la adición de cloruro de cetiltrimetilamonio (CTAC)

Con la finalidad de mejorar la actividad catalítica del sistema Ru/PPh₃ en la hidrogenación bifásica

acuosa de la D-glucosa, se realizaron estas reacciones en presencia varios equivalentes de un agente transferente de fase, el cloruro de cetiltrimetilamonio (CTAC, $1eq = 2,5 \times 10^{-3} M$); los resultados se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Efecto de la adición de CTAC sobre la hidrogenación bifásica de D-glucosa catalizada por Ru/PPh₃.

$10^3 [CTAC] (M)$	pH	Conversión (%)
0		8
2,5	2,5	21
5,0	2,6	54
7,5	2,5	62

Condiciones: [cat] = 2,0 mM, [D-glucosa] = 0,2 M, P = 10 bar, T = 100 °C, t = 24 h

En la Tabla 3 se evidencia que la conversión obtenida en la hidrogenación de D-glucosa hacia sorbitol se incrementa con el número de equivalentes de CTAC, obteniendo un máximo de 62% de conversión en 24 h cuando se agregan tres equivalentes de CTAC. Es importante destacar que al finalizar la reacción se observa un cambio en la coloración del cata-

lizador a rosado, situación que no ocurre cuando no se adiciona CTAC, quizás esto se deba a la formación de una nueva especie activa de rutenio con el CTAC, no obstante en los artículos reportados donde utilizan CTAC u otro surfactante, éste actúa solamente en la transferencia de fase incrementando la actividad catalítica [Barros *et al.*, (2004)].

Conclusiones

Los sistemas de rutenio con fosfinas sulfonadas del tipo Ru/PR₃ (PR₃ = TFFMS o TFFTS) presentaron actividad catalítica hacia la hidrogenación homogénea de D-glucosa utilizando agua como solvente; las mejores condiciones de reacción fueron 100 °C y bajas presiones de

hidrógeno (5-10 bar). Por su parte, los sistemas Ru/PPh₃ y Ru/ P-*ptol*3 resultaron ser poco activos para la hidrogenación de *D*-glucosa a sorbitol en medio bifásico-acuoso, obteniendo porcentajes de conversión inferiores al 10 % en 24 h a 100 °C y 10 bar de hidrógeno; estos porcentajes se lograron incrementar con la adición de un agente transferente de fase como el CTAC hasta obtener un 62% de conversión en un periodo de 24 h a 100 °C y 10 bar adicionando tres equivalentes de CTAC.

Agradecimiento

A la Universidad del Zulia, Laboratorios de Química Inorgánica (LQI) e Instrumentación Analítica (LIA), donde se llevó a cabo esta investigación.

Referencias Bibliográficas

- Barros, H.; Hanson, B.; Gusevskaya, E.; Dos Santos, E. (2004). Biphasic hydroformylation of monoterpenes employing, Rh/TPPTS/CTAC: the role of the substrate in the mass transfer between the phases. *Applied Catal. A: General*. 278(1): 57-63.
- Barton, M.R.; Zhang, Y.; Atwood, J.D. (2002). Mono-Sulfonated derivatives of triphenylphosphine, [NH₄]TPPMS and M(TPPMS)₂ (TPPMS = P(Ph)₂(*m*-C₆H₄SO₃); M = Mn²⁺, Fe²⁺, Co²⁺ and Ni²⁺). Crystal structure determinations for [NH₄] [TPPMS]·½H₂O, [Fe(H₂O)₅(TPPMS)] TPPMS, [Co(H₂O)₅TPPMS]TPPMS and [Ni(H₂O)₆](TPPMS)₄·H₂O. *J. Coord. Chem.* 55: 969-983.
- Cornils, B.; Herrmann, W. (1997). Applied homogeneous catalysis with organometallics compounds. *Angew. Chem. Int. Engl.* 36:1048-1067.
- Cornils, B.; Wiebus, E. (1995). Aqueous catalysts for organic reactions. *Chemtech*. 25: 33-38.
- Fennema, O.R. (2000). *Química de los alimentos*, 2a edición, Zaragoza, España, Acribia S. A. 3º edición.
- Heinen, A.; Papadogianakis, G.; Sheldon, R.; Peters, J.; Van Bekkum, H. (1999). Factors effecting the hydrogenation of fructose with a water soluble Ru-TPPTS Complex. A Comparison between homogeneous and heterogeneous catalysis. *J. Mol Catal.* 142: 17-26.
- Herrmann, W.; Kohlpaintner, C. (1993). Water-soluble ligands, metal complexes, and catalysts: synergism of homogeneous and heterogeneous catalysis. *Angew. Chem. Int. Engl.* 32: 1524-1544.
- Kolaric, S.; Sunjic, V. (1996). Comparative study of homogeneous hydrogenation of *D*-glucose and *D*-mannose catalyzed by water soluble Ru(tri(*m*-sulfohenyl)phosphine) complex. *J. Mol Catal. A. Chem.* 110: 189-193.
- Kolaric, S.; Sunjic, V. (1996). Homogeneous catalytic hydrogenation of aldehydes and aldoses in organic solvents and water. *J. Mol Catal. A. Chem.* 111: 239-249.
- Kruse, W.; Wright, L. (1993). Homogeneous catalytic hydrogenation of sugars. *Carbohydr. Res.* 64: 293-296.
- Kuntz, E. (1987). Homogeneous Catalysis in Water. *Chemtech*. 17: 570- 575.
- Levine, I.N. (2004). *Fisicoquímica, Volumen 1, 1ra Edición*, McGraw-Hill/ Interamericana. España.
- Millar, G. (1959). Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar. *Anal. Chem.* 31: 426- 468.
- Páez, D. (1997). *Catálisis bifásica: Perspectiva industrial. Visión Técnica*, INTEVEP. S.A.147-164.
- Papadogianakis, G.; Sheldon, R.A. (1996). Catalytic conversions in water: Employing water soluble transition metal complex. *New J. Chem.* 20: 175- 185.
- Purdue Engineering Annual Report (2009). Chemical analysis and testing standard procedure del ácido dinitrosalicílico (DNS), [en línea]. Recuperado el 24 de febrero de 2009, de <http://cobweb.ecn.purdue.edu/~lorre/16/research/LAP-006.pdf>

Sánchez-Delgado, R.A.; Rosales, M.
(1993). Homogeneous hydrogenation reactions catalyzed by ruthenium and osmium complexes. Trends. Inorg. Chem. 3: 479-496.