



UNIVERSIDAD DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA Y ANALÍTICA

“OBTENCIÓN DE FURFURILALCOHOL CATALIZADA POR COMPLEJOS DE RUTENIO (II) CON LIGANDOS FÓSFORO- NITRÓGENO”

Tesis presentada a la Universidad de Chile para optar por el título de Químico
por:

SOFÍA ESTELA RAMÍREZ LÓPEZ

Profesor guía: Dr. Pedro Aguirre Álvarez

Santiago, Chile

2019

*A mis papás,
Carolina y Eric,
Por darme todo e incluso más.*

AGRADECIMIENTOS.

Quiero agradecer a mi director de tesis, Dr. Pedro Aguirre, quien no sólo fue fundamental en mi formación como profesional, sino que es una persona muy comprensiva y me apoyó durante todo mi paso por el laboratorio, me motivó a seguir mis sueños académicos, incluso cuando tuve más bajos que altos. Gracias por creer siempre en mí como profesional y como persona. Gracias también al profe Santiago, que hoy no está con nosotros, pero su huella caló hondo en todos quienes lo conocimos.

Quiero agradecer a mis padres, Carolina y Eric, que han sido unos padres fantásticos y siempre me han apoyado en todo. Nunca me han dejado sola, siempre han creído en mí y me han amado con todos mis defectos. No pude haber podido pedir mejores padres; los amo mucho. A mis hermanas, María Paz y Antonia, una con quien pude compartir mis pasiones científicas y de baile y con la otra que me hace reír y ver la vida con un optimismo imposible de igualar, tolerando mis presentaciones aunque no las entendías. Gracias a ambas por su apoyo particular, las quiero mucho. A mi familia, mis tíos, mis primos, mis sobrinas... Abuelita Lucy, que gritó conmigo cuando quedé primera en la carrera, y mi Abuelita Teresa, que me apoya de lejos y de cerca. A mi señora Elena, mi señor, que la amo y siempre he querido que nosotras sus niñas la enorgullezcamos.

A mi mejor amiga Teru, que hemos compartido más de diez años de amistad y hermandad, tú que me has visto en todas mis luces y me has acompañado en las buenas y en las malas. Gracias por ser mi mejor amiga, mi compañera, mi partner.

A mi madrina Belén, que siempre me ayudó, me apoyó y me quiso desde el día uno. Te quiero mucho madrina, gracias por tu fe y tu apoyo. A mis amigos Doman, Cami, Rrach, Claudio, Gebi, Ahirton, Jose, Bárbara, Naty, Iván, Ciel, Zuzu y Nacho Swim; sin ustedes la U hubiera sido terrible.

A Jacquie y Raúl, por ser mis amigos incondicionales, por consolarme y alentarme y aconsejarme y todo lo que han hecho por mí. Por darme un espacio cuando no lo tenía, por darme amigos cuando estaba sola, por

quererme con mis locuras y disparates. Por compartir chistes fomes, muchos almuerzos, demasiado café y por nunca perdersnos el cariño, aunque hayamos pasado por dificultades. A mi amiga Gaby, gracias por acompañarme por los turbulentos caminos de la vida; hay que seguir apoyándonos en todas, porque somos las mejores y podemos con todo.

A mis compañeros y amigos del laboratorio, Vicho, Tiare y Seba, por toda la ciencia, risas y tiempo compartido. Especialmente al Mono, que fue mi mentor, mi amigo, mi fan; me enseñaste mucho, pero más que nada a creer en mí y en mis capacidades; y a Carucha, que me toleraste, me enseñaste de buena gana y me guiaste durante mucha parte de mi tesis. Eres una persona hermosa, ¡no le tengas miedo a triunfar!

A mis amigos de México: Nikky, mi hermana rusa perdida que te quiero mucho, Sebas y Ámbar, mis colombianos favoritos; Ray, César, Rubén y especialmente Javi, ¿qué habría sido de mí sin ustedes en la UNAM? Yair, el más perrón, sigue así.

A mis amigas de ballet, Anto, Dani, Ale, Cami, Johana, especialmente a Carla, que no sabes cuánto te quiero y me encanta que podamos hablar de química y diseño mientras comemos chocolate y no aburrirnos nunca.

A mis amigas del rol, Lili, Sigma, Hazel, Kanda, Kala, Nine y Metron. Les dije que los iba a poner y aquí están. Tanto rol juntos, es como una vida alterna juntos. Al fin me titulé.

A la Secretaría Perruna, a mis amigas Sabri y Cony, que me han ayudado tanto, y a todos mis perros hermosos que me aman y yo los amo y los cuido con toda la alegría del mundo. A los guardias por ser personas maravillosas y apoyarnos en este proyecto que a veces se hace muy grande.

Al café, a Alexandra Elbakyan y a mis mascotas, por darme fuerzas y recursos para terminar esta tesis.

Finalmente, gracias a Eryck, por ser mi soporte desde hace tanto tiempo, por darme apoyo, abrazos, sonrisas y por tomarme la mano cuando más lo necesité. Gracias por ser como eres y por quererme como soy.

TABLA DE CONTENIDOS.

	Página
1. Introducción.	1
1.1 Crisis energética en el mundo y en Chile.	1
1.2 Química verde.	2
1.3 Cinética y catálisis.	6
1.4 Hidrogenación.	10
1.5 Ligandos difosfinas y fósforo-nitrógeno (P,N).	12
2. Hipótesis y Objetivos.	15
2.1 Hipótesis.	15
2.2 Objetivo general.	15
2.3 Objetivos específicos.	15
3. Materiales y métodos.	16
3.1 Materiales.	16
3.1.1 Solventes y reactivos.	16
3.1.2 Equipamiento.	16
3.2 Síntesis.	17
3.2.1 Síntesis de ligandos fósforo-nitrógeno.	17
3.2.1.1 Ligando 2-(difenilfosfino)piridina (L1).	18
3.2.1.2 Síntesis del ligando 2-(2-(difenilfosfino))metilpiridina (L2).	18
3.2.1.3 Síntesis del ligando 2-(2-(difenilfosfino))etilpiridina (L3).	20
3.2.2 Síntesis de complejos de rutenio (II).	22
3.2.2.1 Síntesis de $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2$.	23
3.2.2.2 Complejo $\text{Ru}(2\text{-(difenilfosfino)piridina})_2\text{Cl}_2$ (RuL1).	24
3.2.2.3 Complejo $\text{Ru}(2\text{-(difenilfosfino)metilpiridina})_2\text{Cl}_2$ (RuL2).	25
3.2.2.4 Complejo $\text{Ru}(2\text{-(difenilfosfino)etilpiridina})_2\text{Cl}_2$ (RuL3).	26
3.2.3 Estudio del comportamiento catalítico de los complejos de rutenio (II).	26
4. Resultados y Discusión.	28
4.1 Síntesis de ligandos P,N y complejos de rutenio (II).	28

4.2 Estudio de comportamiento catalítico de los complejos de rutenio (II).	29
4.3 Influencia del ligando auxiliar.	37
5. Conclusión.	41
6. Bibliografía.	42
8. Anexos.	46

ÍNDICE DE FIGURAS E ILUSTRACIONES.

	<u>Página</u>
Figura 1. Esquema de producción de compuestos plataforma y biocombustibles a partir de lignocelulosa.	4
Figura 2. Furfural como plataforma química.	6
Figura 3. Perfil de energía de activación en una misma reacción con y sin uso de catalizador.	8
Figura 4. Productos de hidrogenación del furfural.	11
Figura 5. Estructura del ligando 2-(2-(difenilfosfino))piridina (L1).	18
Figura 6. Esquema de síntesis para la obtención del ligando 2-(difenilfosfino)metilpiridina.	18
Figura 7. Estructura del ligando 2-(2-(difenilfosfino))metilpiridina (L2).	20
Figura 8. Esquema de síntesis para la obtención del ligando 2-(difenilfosfino)etilpiridina.	20
Figura 9. Estructura del ligando 2-(2-(difenilfosfino))etilpiridina (L3).	22
Figura 10. Esquema general de síntesis para la obtención de complejos de rutenio (II) con ligandos P,N.	23
Figura 11. Estructura del complejo Ru(2-(difenilfosfino)piridina) ₂ Cl ₂ (RuL1).	24
Figura 12. Estructura del complejo Ru(2-(difenilfosfino)metilpiridina) ₂ Cl ₂ (RuL2).	25
Figura 13. Estructura del complejo Ru(2-(difenilfosfino)etilpiridina) ₂ Cl ₂ (RuL3).	26
Figura 14. Reacción de hidrogenación del furfural.	29
Figura 15. Avance en el tiempo de la hidrogenación de furfural catalizada por complejos de Ru(II) preparados en este trabajo.	31

Figura 16. Ajuste cinético de orden 1 para la actividad catalítica de cada complejo.	33
Figura 17. Gráfico de conversiones para la reacción de hidrogenación de furfural cambiando el ligando auxiliar (PPh ₃ , Ln y en ausencia de ligando auxiliar).	38
Figura 18. Espectro ¹ H-RMN del ligando 2-(2-(difenilfosfino))piridina (L1).	46
Figura 19. Espectro ³¹ P-RMN del ligando 2-(2-(difenilfosfino))piridina (L1).	47
Figura 20. Espectro ¹ H-RMN del ligando 2-(2-(difenilfosfino))metilpiridina (L2).	48
Figura 21. Espectro ³¹ P-RMN del ligando 2-(2-(difenilfosfino))metilpiridina (L2).	49
Figura 22. Espectro ¹ H-RMN del ligando 2-(2-(difenilfosfino))etilpiridina (L3).	50
Figura 23. Espectro ³¹ P-RMN del ligando 2-(2-(difenilfosfino))etilpiridina (L3).	51
Figura 24. Espectro ¹ H-RMN del complejo Ru(2-(difenilfosfino)piridina) ₂ Cl ₂ (RuL1).	52
Figura 25. Espectro ³¹ P-RMN del complejo Ru(2-(difenilfosfino)piridina) ₂ Cl ₂ (RuL1).	53
Figura 26. Espectro ¹ H-RMN del complejo Ru(2-(difenilfosfino)metilpiridina) ₂ Cl ₂ (RuL2).	54
Figura 27. Espectro ³¹ P-RMN del complejo Ru(2-(difenilfosfino)metilpiridina) ₂ Cl ₂ (RuL2).	55
Figura 28. Espectro ¹ H-RMN del complejo Ru(2-(difenilfosfino)etilpiridina) ₂ Cl ₂ (RuL3).	56
Figura 29. Espectro ³¹ P-RMN del complejo Ru(2-(difenilfosfino)etilpiridina) ₂ Cl ₂ (RuL3).	57

ÍNDICE DE TABLAS.

	<u>Página</u>
Tabla 1. Los doce principios de la química verde.	3
Tabla 2. Características y diferencias entre catalizadores homogéneos y heterogéneos.	9
Tabla 3. Condiciones de trabajo para curva cinética.	27
Tabla 4. Resultados obtenidos en la hidrogenación de furfural catalizada por los complejos de Ru (II) preparados en este trabajo.	30
Tabla 5. Ajuste cinético de la actividad catalítica observada para cada complejo de Ru(II) en la hidrogenación de furfural.	32
Tabla 6. Hidrogenación de furfural con distintos ligandos auxiliares.	38

ABREVIATURAS.

P,N	: Ligando bidentado fósforo-nitrógeno.
RMN	: Resonancia magnética nuclear.
GC	: Cromatografía de gases.
AE	: Análisis elemental.
PPh₃	: Ligando trifenilfosfina.
Ph	: Grupo fenil.
k	: Constante de velocidad
TON	: <i>Turnover Number</i> , número de rotación catalítica.
TOF	: <i>Turnover Frequency</i> , número de frecuencia catalítica.
¹H-RMN	: Resonancia magnética nuclear de protones.
³¹P-RMN	: Resonancia magnética nuclear de fósforo.
L1	: Ligando 2-(difenilfosfino)piridina.
L2	: Ligando 2-(difenilfosfino)metilpiridina.
L3	: Ligando 2-(difenilfosfino)etilpiridina.
RuL1	: Complejo Ru(2-(difenilfosfino)piridina) ₂ Cl ₂ .
RuL2	: Complejo Ru(2-(difenilfosfino)metilpiridina) ₂ Cl ₂ .
RuL3	: Complejo Ru(2-(difenilfosfino)etilpiridina) ₂ Cl ₂ .

RESUMEN.

En este trabajo de tesis se sintetizaron y caracterizaron compuestos de rutenio (II), conteniendo ligandos fósforo-nitrógeno, los cuales fueron sintetizados a partir de precursores piridínicos. Todos los compuestos sintetizados fueron analizados por medio de las técnicas de resonancia magnética nuclear y análisis elemental. Estos compuestos de rutenio (II) fueron estudiados como catalizadores en la reacción de hidrogenación de furfural bajo presión de hidrógeno, estudiando su cinética y la influencia del ligando auxiliar en la actividad catalítica. Todos los sistemas de rutenio (II) estudiados en este trabajo son selectivos, obteniendo sólo furfurilalcohol como producto. Hay dos factores a considerar, el factor electrónico y el factor estérico, siendo este último el más influyente en compuestos bidentados. Se obtuvieron los mejores resultados (100% a las 8 horas) con el complejo $(\text{Ru}(2\text{-(difenilfosfino)piridina)}_2\text{Cl}_2)$. Por otra parte, la trifenilfosfina (PPh_3) es el mejor ligando auxiliar en todos los casos y al reemplazarla con los ligandos 2-(difenilfosfino)piridina (L1), 2-(difenilfosfino)metilpiridina (L2) y 2-(difenilfosfino)etilpiridina (L3), se obtuvieron resultados variables, pero regulares en comparación a la trifenilfosfina.

1. Introducción

1.1. Crisis energética en el mundo y en Chile.

La demanda energética mundial crece conforme al aumento de la población y a medida que esto ocurre, las fuentes no renovables de combustible se van agotando. Históricamente, los combustibles fósiles han sido utilizados como fuente primaria de energía a nivel mundial, siendo hoy en día el objetivo de muchos países la obtención de estas fuentes convencionales de energía. Sin embargo, el agotamiento acelerado de estos combustibles no tiene luces de cesar pronto, por lo que es de suma importancia tomar cartas en el asunto mientras todavía sea posible.

En Chile, hasta el año 2016, el 73% del suministro primario total de energía (TPES) provenía de combustibles fósiles, siendo un 41% correspondiente a petróleo; únicamente un 27% provino de fuentes de energía renovable [1]. Es por esto que, en las últimas décadas, la investigación y el desarrollo de energías renovables que tengan bajo impacto ambiental ha cobrado fuerza, moviendo al mundo científico a unir esfuerzos para disminuir el uso de energías no renovables y desarrollar nuevas técnicas para aprovechar al máximo las fuentes renovables disponibles hoy en la actualidad [2].

Dentro de las industrias que se desarrollan en Chile, la industria forestal contribuye en torno a un 3% del PIB anual del país [3], siendo una de las industrias más grandes a nivel nacional. Sin embargo, una gran industria genera gran cantidad de productos y no todos éstos poseen actualmente

utilidad industrial, desaprovechándose y desechándose como residuos. La falta de tratamientos a causa de los elevados costos y la dificultad técnica, entre otros puntos, lleva al desaprovechamiento de potenciales materias primas, como lo es la lignocelulosa en la industria forestal.

En aras de la producción de nuevos combustibles amigables con el medioambiente, es importante que las técnicas usadas también contribuyan al bajo impacto ambiental. Es por esto que, en las últimas décadas, una nueva rama de la química se ha desarrollado y ha ido cobrando fuerza e importancia.

1.2. Química verde.

La química verde es una rama de la química que se define como la práctica de ésta de manera sustentable, segura y no contaminante, que consuma una cantidad mínima de materiales y energía mientras produce poco o nada de residuos [4].

Bajo este alero, se han definido los llamados “principios de la química verde”, los cuales son 12 puntos a tomar en consideración para que un proceso químico pueda considerarse como “verde”. Éstos están enlistados a continuación:

Tabla 1. Los doce principios de la química verde [4].

Número	Principio	Definición
1	Prevención.	La prevención de residuos es mejor que limpiar residuos.
2	Economía atómica.	Todos los átomos involucrados en la reacción deberían estar incorporados en el producto final.
3	Intermediarios químicos menos tóxicos.	El uso o generación de sustancias peligrosas para las personas y/o el ambiente debe ser evitada.
4	Productos finales más seguros.	Los productos químicos deben ser lo más efectivos posibles para el propósito para el que fueron diseñados, pero con mínima toxicidad.
5	Reducción del uso de sustancias auxiliares.	El uso de sustancias auxiliares debe ser mínima y preferiblemente evitarse.
6	Reducción del consumo energético.	Los requerimientos energéticos deben ser minimizados.
7	Uso de materias primas renovables.	Debe preferirse el uso de materias primas renovables por sobre las materias primas no renovables.
8	Reducción de derivatización innecesaria.	El uso de grupos protectores durante la síntesis debe ser evitado lo más posible.
9	Uso de catalizadores.	Los reactivos deben ser lo más selectivo posibles para su propósito específico.
10	Diseño para la degradación.	Los productos que se dispersen en el ambiente deben ser diseñados para transformarse rápidamente en productos inocuos.
11	Desarrollo de tecnologías analíticas para el monitoreo en tiempo real.	La práctica exitosa de la química verde requiere técnicas de monitoreo en tiempo real junto con procesos de control durante toda la reacción.
12	Minimizar riesgo de accidentes químicos.	Evitar el uso o generación de sustancias que puedan reaccionar violentamente, inflamarse, generar presión en exceso o cualquier otro efecto inesperado que cause incidentes durante el proceso de síntesis.

De los doce principios, se hace hincapié en los puntos 6, 7 y 9, ya que como se había descrito anteriormente, en la industria forestal chilena, uno de los desechos más importantes y abundantes es la lignocelulosa.

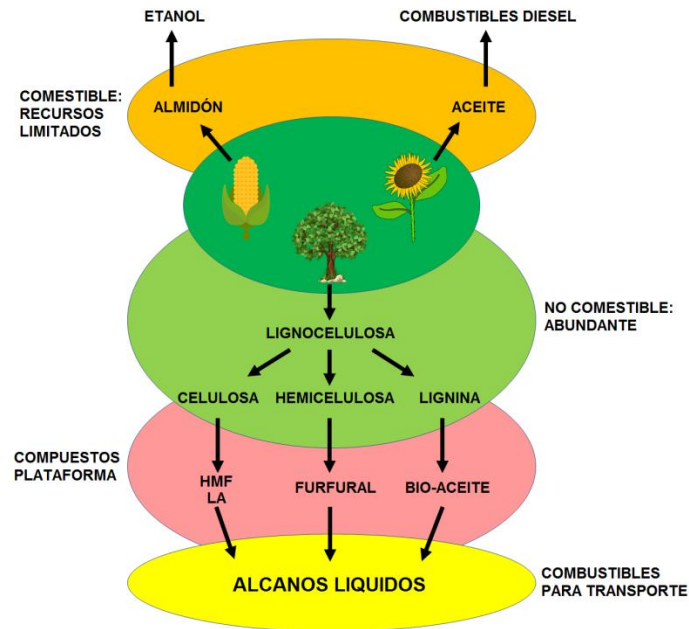


Figura 1. Esquema de producción de compuestos plataforma y biocombustibles a partir de lignocelulosa.

La lignocelulosa es uno de los desechos más importantes de la industria forestal, la cual está compuesta por hemicelulosa (25-35%), celulosa (40-50%) y lignina (15-20%) [5]. A partir de diferentes tratamientos, tales como gasificación, pirólisis e hidrólisis [6], es posible obtener valiosos precursores de biocombustibles y compuestos de cuatro carbonos (C4) y los de cinco carbonos (C5) [7] (Figura 1). A partir de la hidrólisis catalizada por ácido, se obtienen un gran número de productos denominados “compuestos plataforma”,

los cuales se definen como aquellos sustratos químicos con al menos un grupo funcional que permita realizar una o más transformaciones químicas, dando origen a un nuevo producto de mayor valor agregado. Éstos son de alto interés científico e industrial, pues responden al principio 7 (tabla 1) de la química verde, donde se apunta al uso de materias primas renovables.

A partir del tratamiento de la lignocelulosa, se pueden obtener productos tales como el ácido levulínico, 5-(hidroximetil)furfural (5-HMF) y furfural, los cuales entran la categoría de “compuestos plataforma”, donde el foco de este estudio recaerá en el último por su alta capacidad como plataforma química (Figura 2), especialmente frente a la reacción de hidrogenación catalítica.

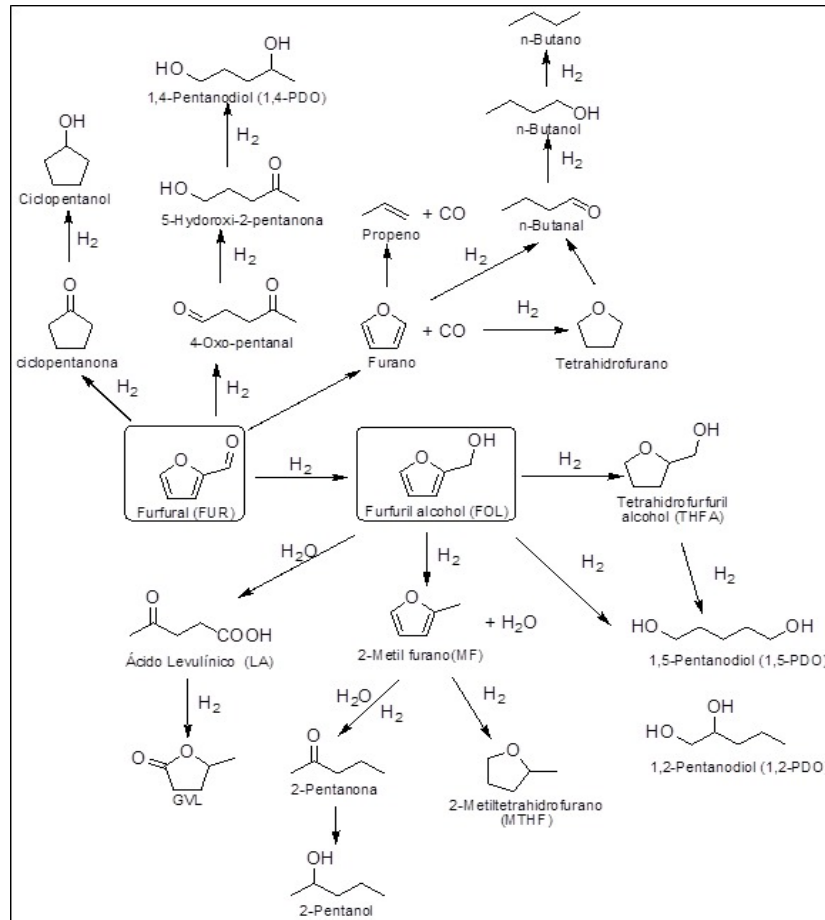


Figura 2. Furfural como plataforma química.

1.3. Cinética y catálisis.

La “cinética química” es un área de la química que se dedica a estudiar la rapidez de las reacciones químicas y cómo ésta cambia frente a diferentes variaciones [8]. Esta área de la química nos entrega conceptos tales como “velocidad de reacción”, la cual define qué tan rápido se consumen los reactivos y se forman los productos [9], “constante de velocidad” que relaciona dicha velocidad de reacción con las concentraciones de los reactantes [10] y

“orden de reacción”, el cual es un término que indica cómo se comporta la velocidad y está definido por los exponentes de la siguiente ecuación:

$$\text{Velocidad de reacción} = k[A]^m[B]^n \dots$$

Donde m y n son los órdenes de reacción parcial respecto a su respectivo reactante y la suma de ellos arroja el orden total de reacción. Es decir, el orden de reacción determina cómo afecta el cambio de concentración de los reactantes en la velocidad de reacción total [8].

Los procesos catalíticos se llevan a cabo a través del uso de sustancias llamadas “catalizadores”, los cuales alteran la velocidad de reacción, bajando la energía de activación, favoreciendo así la generación de productos. Las características más importantes de los catalizadores son que no se consumen en la reacción y que son utilizados en bajas cantidades con respecto al sustrato [11]. Estos procesos van de la mano de la organometálica, pues la mayoría de los catalizadores requieren del uso de metales como parte fundamental de su estructura, y de la química verde, pues obedecen al principio 9 (tabla 1).

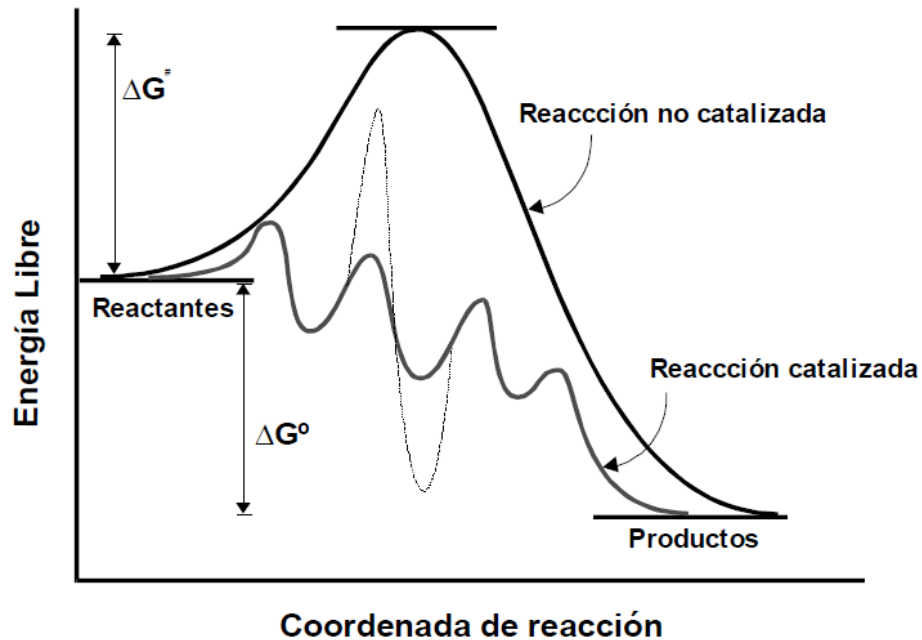


Figura 3. Perfil de energía de activación en una misma reacción con y sin uso de catalizador.

Al observar la figura 3, se puede apreciar que al disminuir la energía de activación total de la reacción, tiende a ser un proceso en etapas, pero pese a eso sigue respondiendo al principio 6 de la química verde (tabla 1), reduciendo el balance global energético de la reacción.

Los catalizadores se dividen en dos grandes categorías: homogéneos y heterogéneos, según sea su relación con el medio de reacción. Un catalizador homogéneo está en el mismo medio que los sustratos, mientras que un catalizador heterogéneo está en un medio distinto. Sus características específicas y las diferentes consideraciones que hay que tomar en cuenta a la hora de elegir qué tipo de catalizador utilizar se resumen a continuación (tabla 2) [12].

Tabla 2. Características y diferencias entre catalizadores homogéneos y heterogéneos.

		Homogéneo	Heterogéneo
1	Sitio activo	Definido	No definido
2	Fase	Líquida	Gas/Sólido
3	Temperatura	Bajas (<220°C)	Altas (220-500°C)
4	Actividad	Moderada	Alta
5	Selectividad	Alta	Baja
6	Separación del catalizador	Difícil	Fácil
7	Reciclado del catalizador	Costoso	Barato
8	Modificación del catalizador	Fácil	Difícil
9	Vida del catalizador	Semanas a meses	Meses a años

La “vida del catalizador” es la cantidad de tiempo en que el catalizador funciona como tal, antes de dejar de hacerlo por diversos motivos (envenenamiento, pasivación, descomposición, etc.). Los catalizadores son reutilizables en una misma reacción, completando “ciclos catalíticos”, los cuales consisten en una serie de reacciones estequiométricas que forman un bucle cerrado; al final de cada ciclo, el catalizador se regenera y puede comenzar el ciclo otra vez. A partir de los ciclos catalíticos, se obtienen parámetros que definen la actividad catalítica del catalizador en una reacción [11].

El *turnover number* (TON) es el número de veces que se completa un ciclo catalítico y es una medida adimensional. Sin embargo, el resultado que verdaderamente determina la actividad catalítica es la *turnover frequency* (TOF), que es la rotación catalítica por unidad de tiempo. Debido a que es una medida de tiempo, se utiliza el TOF para comparar la actividad catalítica de diferentes catalizadores frente a una misma reacción, permitiendo determinar así cuál es más activo.

La “selectividad” de un catalizador es un concepto utilizado para reacciones que pueden dar diversos productos. Mientras más selectivo sea un catalizador, genera un producto específico dentro de todos los posibles, lo cual es altamente valorado en la química verde por el principio 3 (tabla 1), generando menos subproductos de reacción [12].

1.4. Hidrogenación.

Debido al valor de los procesos catalíticos dentro del marco de una química más amigable con el medio ambiente, muchas reacciones han sido estudiadas bajo condiciones catalíticas. Algunos ejemplos de éstas son las carbonilaciones, oxidaciones y reducciones. El interés de este trabajo se centra en una reacción bastante estudiada bajo esta rama de la química; la hidrogenación catalítica.

La hidrogenación es un tipo de reacción química cuyo objetivo es la adición de hidrógeno a otro compuesto. Esta reacción es muy usada para reducir compuestos orgánicos insaturados, como alquenos, alquinos, cetonas, aldehídos, nitrilos y aminas. La mayoría de las hidrogenaciones se llevan a cabo utilizando hidrógeno molecular bajo presión y en presencia de un catalizador. En este trabajo, se utilizará como sustrato para esta reacción el furfural.

De todas las reacciones posibles, la vía más adecuada para convertir el furfural en compuestos útiles para la producción de biocombustibles es mediante hidrogenación catalítica (figura 4). Por lo general, la hidrogenación a escala

industrial se realiza mediante catalizadores heterogéneos debido a la facilidad para separar el catalizador de la fase de reacción; sin embargo, la selectividad variable y las condiciones drásticas de reacción hacen que este tipo de proceso no sea siempre conveniente ni seguro [13-16].

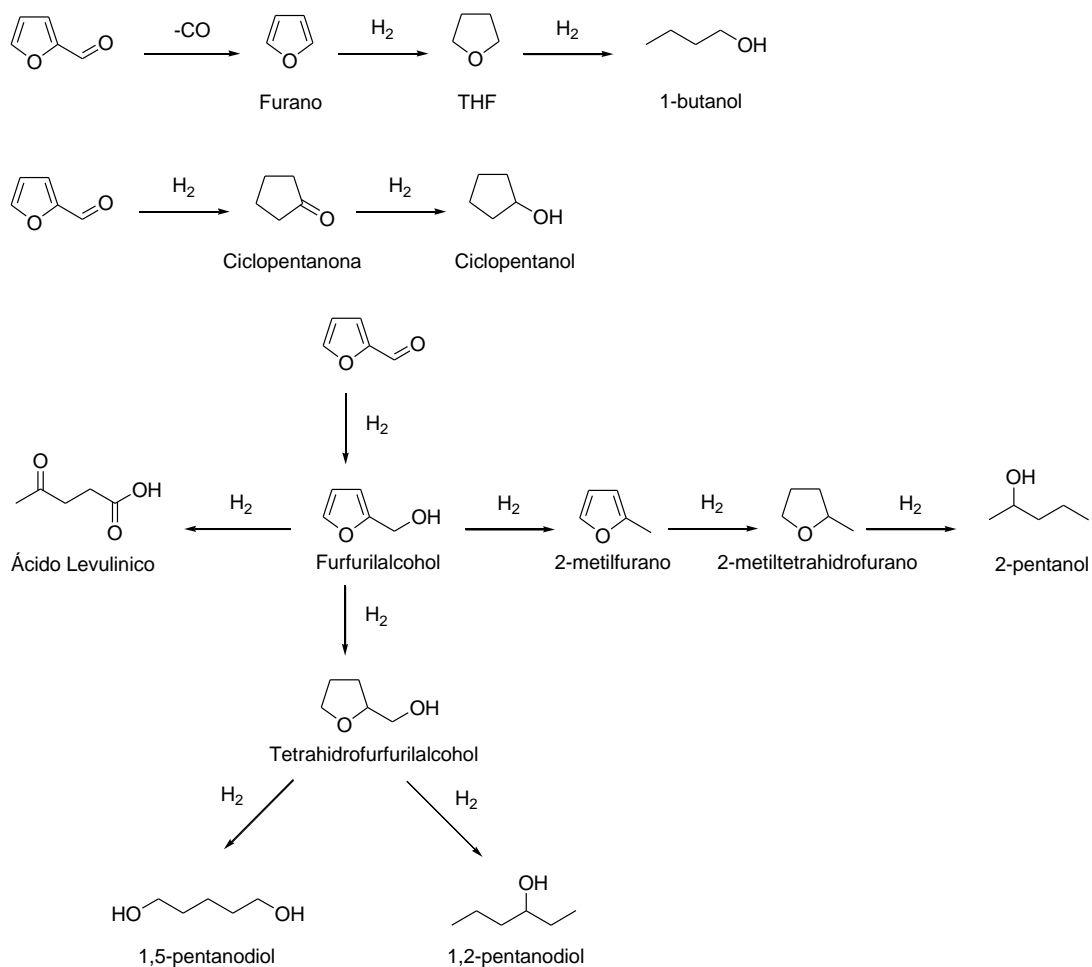


Figura 4. Productos de hidrogenación del furfural.

De todos los productos a obtener de la hidrogenación del furfural, el furfurilalcohol es el más importante; se estima que del total de furfural actualmente producido, 65% de éste se destina a la producción de dicho alcohol [7]. La producción de este producto normalmente involucra el uso de

catalizadores heterogéneos basados en cobre (específicamente catalizadores Cu-Cr); sin embargo, la desventaja de este método es la toxicidad de estos catalizadores, los cuales además experimentan una rápida desactivación durante la reacción [17-20]. Es por esto que, dada la importancia del furfuralcohol en la industria química, resulta interesante investigar y desarrollar nuevos catalizadores que permitan una reacción de alto rendimiento, con procesos de condiciones suaves y utilizando catalizadores metálicos menos tóxicos, tales como rutenio, níquel, cobalto y zinc, entre otros [7, 14, 21].

Dentro de este marco, se ha reportado que el rutenio es un activo catalizador en la reacción de hidrogenación, ya sea en fase homogénea o heterogénea [22-27]. Los catalizadores homogéneos de rutenio han sido estudiados en reacciones de hidrogenación utilizando hidrógeno molecular [35-38] o transferencia de hidrógeno [14, 15, 21, 28], donde se utiliza una molécula secundaria dadora de hidrógeno, usualmente un alcohol o un ácido, la cual a su vez actúa como solvente.

1.5. Ligandos difosfinas y fósforo-nitrógeno (P,N).

En catálisis homogénea, la elección del tipo de ligando ha demostrado ser importante a la hora de la síntesis de nuevos catalizadores. En la literatura, el estudio de ligandos monofosfinas y difosfinas para la síntesis de complejos de metales de transición no es nuevo [29-31]; no obstante, una variante de este

tipo de ligandos ha demostrado en el último tiempo ser un foco de interés importante por sus particulares propiedades.

Los ligandos fósforo-nitrógeno (P,N) son una variante de las difosfinas, las cuales tienen como principal característica su hemilabilidad. La “hemilabilidad” es una propiedad de muchos ligandos polidentados que contienen al menos dos grupos coordinantes diferentes, los cuales forman complejos con un centro metálico donde uno de los grupos coordinantes puede ser fácilmente desplazado por otro grupo que se coordine con mayor fuerza al metal [32].

Los ligandos P,N otorgan las propiedades de un átomo σ -donor (átomo de nitrógeno) y de un átomo σ -donor y π -aceptor (átomo de fósforo), lo cual afecta la forma en que coordina con el centro metálico, ya sea permitiéndole una coordinación *cis*- o *trans*- o actuando como ligandos mono o bidentados, causando así diferentes efectos electrónicos y/o estéricos que influyen en la reactividad o incluso en la estabilidad de las especies intermediarias de las reacciones catalíticas. Esto conlleva a que el uso de estos ligandos hemilábiles afecte no sólo a la actividad total del proceso, sino también da la posibilidad de modular la selectividad de los productos obtenidos, lo cual los convierte en ligandos muy interesantes para este tipo de estudio [14-16, 33, 34].

A partir de estos antecedentes, se propone el desarrollo de nuevos catalizadores de Ru(II) conteniendo ligandos P,N para su estudio en la reacción de hidrogenación de furfural. El estudio catalítico consistirá en dos

partes: un estudio cinético de los catalizadores y un estudio de la influencia del ligando auxiliar en la actividad del catalizador.

2. Hipótesis y objetivos.

2.1. Hipótesis.

Compuestos de coordinación de rutenio (II), conteniendo ligandos heterobidentados fósforo-nitrógeno (P,N), serán efectivos catalizadores en la hidrogenación de furfural. La presencia de dichos ligandos (P,N) estabilizará intermediarios catalíticos de bajo estado de oxidación, mejorando la actividad catalítica en la hidrogenación homogénea de furfural.

2.2. Objetivo General.

Estudiar el comportamiento catalítico de complejos de rutenio (II) con ligandos fósforo-nitrógeno (P,N) en la reacción de hidrogenación del furfural en fase homogénea.

2.3. Objetivos Específicos.

- 1) Sintetizar y caracterizar una serie de ligandos del tipo fósforo-nitrógeno (P,N) derivados de piridina.
- 2) Sintetizar y caracterizar complejos de Ru (II) conteniendo ligandos fósforo-nitrógeno (P,N).
- 3) Realizar un estudio de la reacción de hidrogenación de furfural mediante el uso de catalizadores de Ru (II), utilizando hidrógeno molecular como fuente de hidrógeno.
- 4) Realizar un estudio de la influencia del ligando auxiliar en la reacción de hidrogenación de furfural, catalizada por complejos de Ru (II) con ligandos P,N.

3. Materiales y métodos.

3.1. Materiales.

3.1.1. Solventes y reactivos.

Todos los solventes y reactivos fueron obtenidos comercialmente (Merck, Sigma-Aldrich) y purificados según procedimientos descritos en literatura de ser necesario.

3.1.2. Equipamiento.

Todas las síntesis descritas en este trabajo fueron realizadas utilizando la técnica Schlenk, la cual provee una atmósfera inerte mediante el uso de nitrógeno gaseoso y bomba de vacío.

La caracterización de los compuestos sintetizados se llevó a cabo mediante análisis de resonancia magnética nuclear de ^1H -RMN y ^{31}P -RMN. Los espectros fueron registrados a temperatura ambiente en un espectrómetro Bruker Advance 300 MHz perteneciente a la Universidad de Chile y en un espectrómetro Bruker Ultrashield 400 MHz perteneciente a la Pontificia Universidad Católica. Los espectros fueron procesados usando el software MestReNova 6.02.

Los análisis elementales fueron realizado en la Universidad de Barcelona en un equipo Flash EA 2000 CHNS, Thermo Fisher Scientific.

El estudio catalítico fue llevado a cabo en un Multireactor System Parr, el cual cuenta con 6 reactores de acero inoxidable de 20 mL de capacidad, con control digital de presión, temperatura y agitación.

Los resultados catalíticos fueron obtenidos mediante cromatografía gaseosa, utilizando un cromatógrafo Perkin-Elmer modelo Clarus 580 con detector FID, con una columna capilar Elite-5 de dimensiones 30mmx0,32mmx1µm y cuyo software de análisis es el FT-ID Spectrometer Spectrum Two marca Perkin-Elmer.

3.2. Síntesis.

3.2.1. Síntesis de ligandos P,N.

Todos los ligandos fueron sintetizados a partir de los procedimientos descritos en la literatura [35-37], utilizando la técnica Schlenk, a excepción del 2-(difenilfosfino)piridina. (L1), el cual fue adquirido comercialmente. Las estructuras de estos ligandos y su metodología de síntesis se describen a continuación:

3.2.1.1.

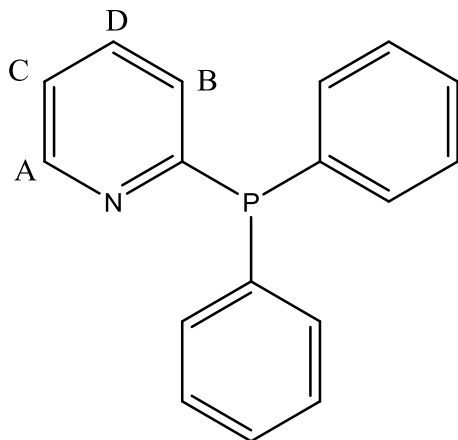


Figura 5. Estructura del ligando 2-(difenilfosfino)piridina (L1).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 8,73 (s, A, 1H), 7,89 (t, $J = 9,9$ Hz, C, 1H), 7,38 (s, D, 14H), 7,24 – 7,15 (m, PPh_2 , 1H), 7,08 (d, $J = 7,1$ Hz, B, 1H).
 $^{31}\text{P-NMR}$ (121 MHz, CDCl_3): δ -4,21 (s).

3.2.1.2. Síntesis de ligando 2-(difenilfosfino)metilpiridina (L2)

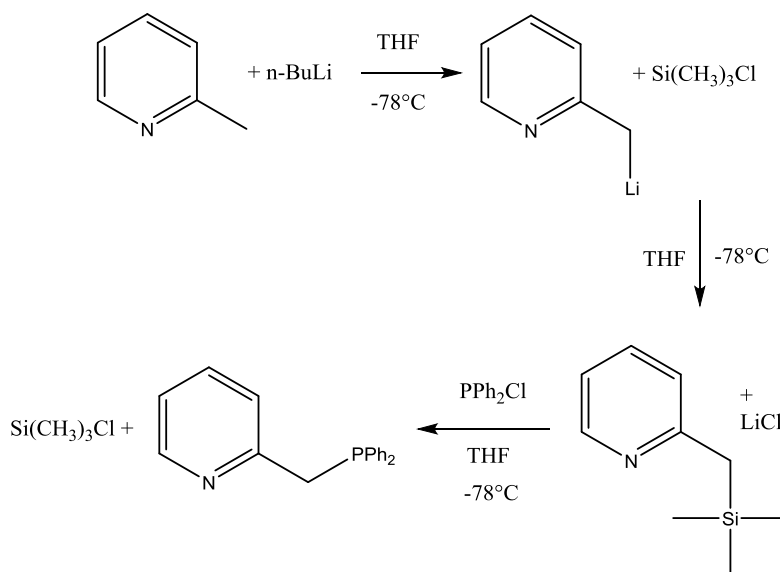


Figura 6. Esquema de síntesis para la obtención del ligando 2-(difenilfosfino)metilpiridina.

A una solución de 2-metilpiridina (9,5 mL, 96 mmol) en THF (70 mL) se adicionó gota a gota n-BuLi (96 mmol, 2M) en THF (30 mL) a -78°C y luego se dejó agitando a la misma temperatura durante 1 hora, tras lo cual se obtuvo una solución color rojo. A esta solución se agregó gota a gota cloruro de trimetilsilano desgasado (14,1 mL, 112 mmol) a -78°C y luego se dejó agitando toda la noche a temperatura ambiente. De esto se obtuvo el compuesto 2-trimetilsililmetilpiridina en una solución color café, la cual se filtró por cánula y luego se evaporó hasta sequedad, obteniéndose un aceite color café. Finalmente, se destiló a presión reducida, obteniéndose así 2-trimetilsililpiridina. (masa: 7,589 g; rendimiento: 47,92%)

A esta solución de 2-trimetilsililmetilpiridina (7,590 g, 46 mmol) en THF (30 mL) se le adicionó una solución de PPh₂Cl (46 mmol) en THF (20 mL) a -78°C durante 30 minutos y luego se dejó agitando toda la noche a temperatura ambiente. Se obtuvo una solución amarilla traslúcida, la cual se evaporó a sequedad hasta que se obtuvo una pasta color ocre. Se lavó esta pasta utilizando pequeñas porciones de hexano desgasado hasta obtenerse el producto como un sólido blanco y fino.

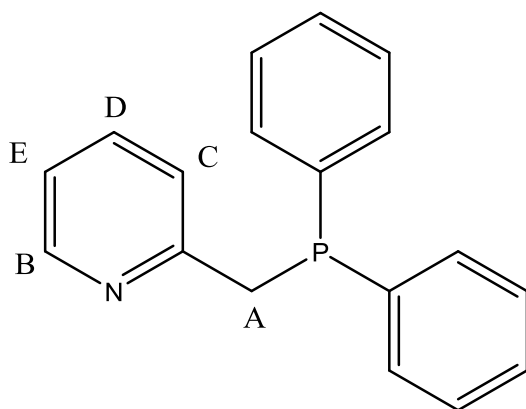


Figura 7. Estructura del ligando 2-(difenilfosfino)metilpiridina (L2).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 8,42 (d, $J = 4,8$ Hz, B, 1H), 7,44 – 7,17 (m, PPh_2 ; E, 11H), 7,04 – 6,95 (t, D, 1H), 6,92 (d, $J = 7,9$ Hz, C, 1H), 3,58 (s, A, 2H). **$^{31}\text{P-NMR}$ (121 MHz, CDCl_3):** δ -10,46 (s). **Masa:** 7,403 g. **Rendimiento:** 58%. **AE(%)** Calculado: 77,96 C; 5,82 H; 5,05 N. Encontrado: 77,22 C; 5,75 H; 4,88 N

3.2.1.3. Síntesis de ligando 2-(difenilfosfino)etilpiridina (L3).

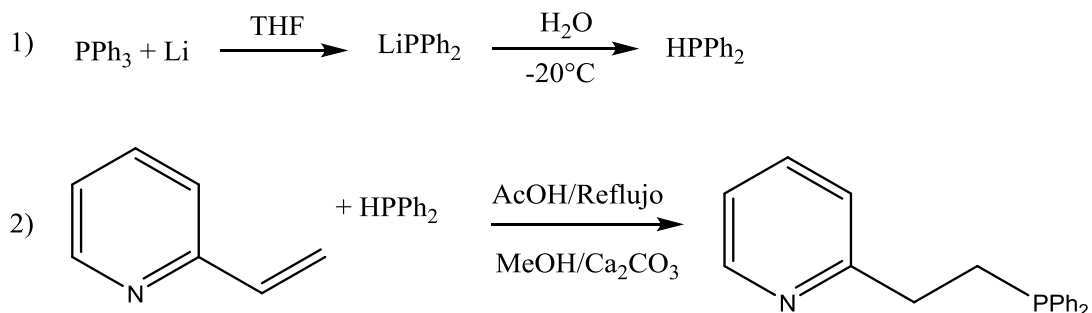


Figura 8. Esquema de síntesis para la obtención del ligando 2-(difenilfosfino)etilpiridina.

A una solución de trifenilfosfina (50 g, 190 mmol) en THF (400 mL) se adicionó litio metálico (3 g, 430 mmol) a -20°C y se dejó reaccionar toda la noche a temperatura ambiente. A la solución obtenida, se agregó 150 mL de agua (los primeros 50 mL lentamente) a -20°C , tras lo cual se decoloró hasta blanco. Luego, se agregaron 200 mL de éter desgasado y se agitó vigorosamente. La fase orgánica fue extraída y lavada con 200 mL de ácido clorhídrico diluido (1:15), y luego se lavó con dos porciones de 100 mL de agua cada una. Se disminuyó el volumen de la solución obtenida con vacío y finalmente se destiló a presión reducida, obteniéndose un líquido incoloro correspondiente a difenilfosfina. (masa: 15,4 g; rendimiento: 36,32%)

En un balón Schlenk, se adicionó 2-vinilpiridina (10,3 mL, 96 mmol) previamente destilada, ácido acético glacial (0,8 mL, 14 mmol) y difenilfosfina (15,4 g, 82,7 mmol). La mezcla se calentó a reflujo y se agitó durante 8 horas. Luego, se dejó enfriar hasta temperatura ambiente, se adicionó 20 mL de metanol y se basificó la solución hasta pH 8 con carbonato de sodio. Posteriormente, se filtró la solución con celita y se evaporó hasta sequedad. Al producto obtenido se le agregó 20 mL de metanol desgasado y luego, lentamente, se agregó agua desgasada hasta que precipitó un sólido blanco. Se filtró la solución metanol-agua, y luego se lavó con pequeñas porciones de hexano. Se

evaporó a sequedad, obteniéndose el producto como un sólido fino color blanco.

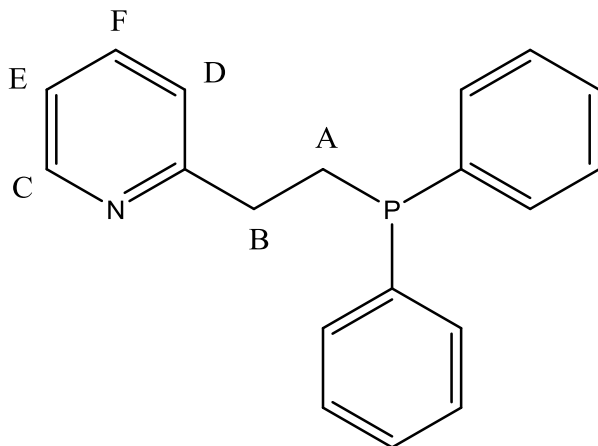


Figura 9. Estructura del ligando 2-(difenilfosfino)etilpiridina (L3).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 8,54 (s, C, 1H), 7,67 – 7,22 (m, PPh_2 ; E, 12H), 7,13 (d, $J = 6,7$ Hz, D; F, 2H), 2,93 (d, $J = 7,4$ Hz, A, 2H), 2,63 – 2,46 (m, B, 2H). **$^{31}\text{P-NMR}$ (121 MHz, CDCl_3):** δ -14,79 – -16,48 (s). **Masa:** 13,749 g. **Rendimiento:** 57,07% **AE(%)** Calculado: 78,33 C; 6,23 H; 4,81 N. Encontrado: 76,53 C; 6,18 H; 4,31 N.

3.2.2. Síntesis de complejos de Rutenio (II).

Todos los complejos de rutenio (II) fueron sintetizados utilizando la misma metodología [38].

En un tubo Schlenk, se adicionó el precursor $\text{Ru}(\text{PPh}_3)\text{Cl}_2$ (0,5 mmol) y el correspondiente ligando fósforo-nitrógeno (1 mmol) en tolueno (30 mL) y se mantuvo a reflujo durante 3 horas. Luego se filtró por cánula para separar el sólido de la solución; el sólido se lavó 3 veces con porciones de 10 mL de éter desgasado y finalmente se evaporó a sequedad, obteniéndose el respectivo complejo de rutenio.

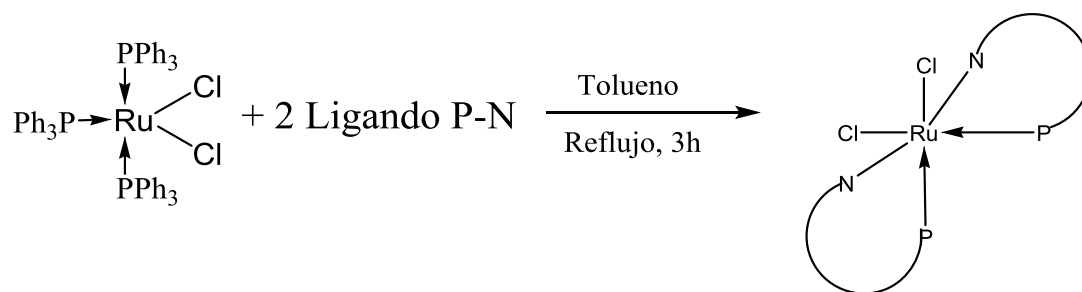


Figura 10. Esquema general de síntesis para la obtención de complejos de rutenio (II) con ligandos P,N.

3.2.2.1. Síntesis de $\text{Ru}(\text{PPh}_3)\text{Cl}_2$.

En un balón Schlenk se adicionó $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1 g, 3,82 mmol) y PPh_3 (5g, 19 mmol), utilizando como solvente 250 mL de metanol desgasado. La mezcla se llevó a reflujo y se mantuvo toda la noche. Se obtuvo un precipitado café rojizo, el cual se separó por cánula y se lavó con éter y se secó al vacío. Se obtuvo como resultado un sólido color café, correspondiente al producto deseado [38].

3.2.2.2. Complejo Ru(2-(difenilfosfino)piridina)₂Cl₂ (RuL1).

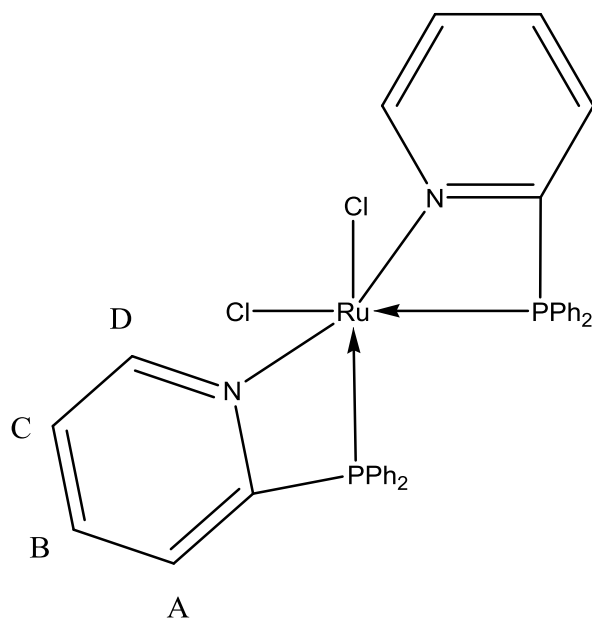


Figura 11. Estructura del complejo Ru(2-(difenilfosfino)piridina)₂Cl₂ (RuL1).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 9,23 (d, *J* = 3,8 Hz, D, 2H), 8,16 (dd, *J* = 13,3, 7,6 Hz, C, 3H), 7,87 (dd, *J* = 11,4, 7,1 Hz, B, 4H), 7,78 (t, *J* = 7,8 Hz, 2H), 7,67 – 7,04 (m, 45H), 6,99 (d, *J* = 3,8 Hz, 2H), 6,91 (t, *J* = 7,1 Hz, 5H), 6,76 – 6,69 (m, 2H), 6,46 – 6,39 (m, A, 3H). **³¹P-NMR (121 MHz, CDCl₃):** δ 2,37 (d, *J* = 33,0 Hz, PPh₂), -4,83 (d, *J* = 32,8 Hz, PPh₂). **Masa:** 0,16 g. **Rendimiento:** 41,36%

3.2.2.3. Complejo Ru(2-(difenilfosfino)metilpiridina)₂Cl₂ (RuL2).

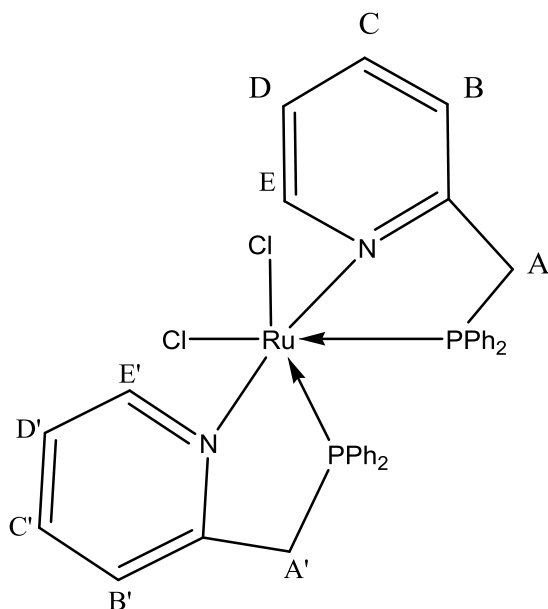


Figura 12. Estructura del complejo Ru(2-(difenilfosfino)metilpiridina)₂Cl₂ (RuL2).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 9,74 (d, *J* = 5,3 Hz, E, 1H), 8,41 – 8,16 (m, D; E', 2H), 7,71 – 6,62 (m, B; PPh₂, 28H), 6,48 (t, *J* = 8,5 Hz, C; D', 2H), 6,23 (d, *J* = 5,7 Hz, B', 1H), 5,84 (t, *J* = 6,6 Hz, C, 1H), 4,76 (dd, *J* = 26,4, 21,7 Hz, A, 2H), 3,99 (dd, *J* = 34,1, 16,2 Hz, A', 2H). **³¹P-NMR (121 MHz, CDCl₃):** δ 61,98 (d, *J* = 33,9 Hz, PPh₂), 56,63 (d, *J* = 33,9 Hz, PPh₂). **Masa:** 0,15 g. **Rendimiento:** 44%. **AE(%)** Calculado: 59,57 C; 4,44 H; 3,86 N. Encontrado: 58,55 C; 4,38 H; 3,63 N.

3.2.2.4. Complejo Ru(2-(difenilfosfino)etilpiridina)₂Cl₂ (RuL3).

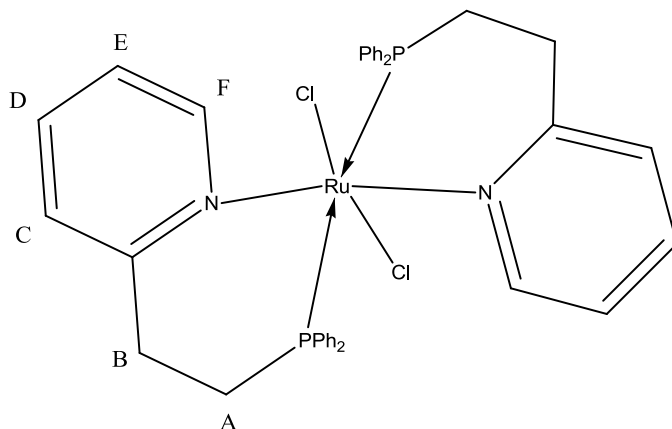


Figura 13. Estructura del complejo Ru(2-(difenilfosfino)etilpiridina)₂Cl₂ (RuL3).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8,46 (s, F, 2H), 7,54 (t, *J* = 7,5 Hz, E, 2H), 7,32 – 6,91 (m, C; PPh₂, 23H), 6,81 (t, *J* = 6,6 Hz, D, 2H), 3,21 (s, A, 4H), 2,83 (s, B, 4H). **³¹P-NMR (162 MHz, CDCl₃):** δ 34,39 (s, PPh₂). **Masa:** 0,38 g. **Rendimiento:** 97,82% **AE(%)** Calculado: 60,48 C; 4,81 H; 3,71 N. Encontrado: 59,83 C; 4,82 H; 3,56 N.

3.3. Estudio del comportamiento catalítico de los complejos de rutenio (II).

Las condiciones óptimas de reacción fueron estudiadas en un trabajo previo [39], las cuales se indican en la tabla 3. En el estudio cinético se utilizó como único ligando auxiliar (PPh₃) y que en el estudio de la influencia del ligando auxiliar, se utilizó en todos los experimentos 5 horas de reacción.

Tabla 3. Condiciones de trabajo para las reacciones catalíticas.

Temperatura (°C)	120
Presión (bar de H ₂)	40
Solvente	Isopropanol
Ligando auxiliar [‡]	PPh ₃
Tiempo (horas) [†]	5
Medio ácido	HCOOH
Relación sustrato:catalizador	1000:1
Relación catalizador:ligando auxiliar	1:1
Relación sustrato:medio ácido	1:2

[‡] Variable fija para el estudio cinético.

[†] Variable fija para el estudio de la influencia del ligando auxiliar.

4. Resultados y Discusión.

4.1. Síntesis de ligandos P,N y complejos de rutenio (II).

Los resultados obtenidos para los ligandos L2 y L3 (figuras 7 y 9 respectivamente), del espectro de ^{31}P coinciden con las señales reportadas en literatura [35-37].

El análisis de los espectros de resonancia magnética nuclear para los complejos de rutenio (II) (figuras 11, 12 y 13) coinciden con lo esperado, de acuerdo a lo reportado en literatura [38, 40, 41], indicando además el tipo de coordinación del ligando P,N con el centro metálico para cada caso. El espectro de ^{31}P para los complejos RuL1 y RuL2 muestra dos dobletes (en 2,5 y -4,8 ppm para RuL1 y 66,1 y 53,3 ppm para RuL2), lo cual implicaría que dos ligandos P,N coordinan de manera *cis*- no equivalente con el centro metálico. Por su parte, al sintetizar el complejo RuL3, el espectro ^{31}P (figura 29) arroja una única señal de tipo singlete ubicada en los 34,4 ppm, lo cual implicaría la presencia de un tipo de fósforo, indicando que el ligando se coordina de forma *trans*- al metal. Comparando las señales de ^{31}P de los ligandos libres L2 y L3 (figuras 21 y 23, respectivamente) con las de los complejos, en el caso del RuL2 y RuL3 hay un desplazamiento hacia campo bajo (66,1 ppm y 53,3 ppm para RuL2 y 34,4 ppm para RuL3), lo cual indica una desprotección electrónica del fósforo al momento de coordinarse al metal. Esto es coherente con la presencia de los carbonos puente, los cuales al ser donores σ aumentan el efecto inductivo, el cual potencia el efecto dador de la fosfina, quedando así desprotegido.

4.2. Estudio del comportamiento catalítico de los complejos de rutenio (II).

El estudio catalítico y cinético de los complejos de rutenio (II) en la hidrogenación de furfural se llevó a cabo utilizando condiciones reportadas en literatura[37], tomando muestras cada una hora hasta completar 8 horas de reacción. Los resultados obtenidos para cada catalizador se encuentran resumidos en la tabla 4. En todos los casos, se obtuvo como producto exclusivo furfuralalcohol [39].

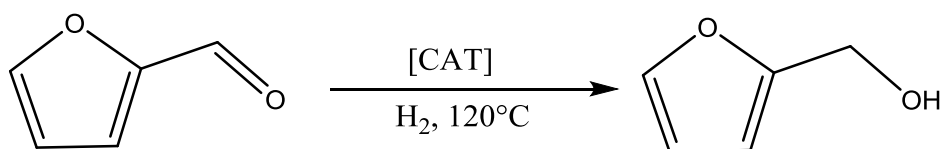


Figura 14. Esquema de reacción de hidrogenación del furfural.

Tabla 4. Resultados obtenidos en la hidrogenación de furfural catalizada por los complejos de Ru (II) preparados en este trabajo.

Entrada	Tiempo (h)	Conversión (%)			TOF (h ⁻¹)		
		RuL1	RuL2	RuL3	RuL1	RuL2	RuL3
1	0,5	22	19	4	442	380	82
2	1	23	33	19	230	327	190
3	2	41	43	36	205	215	180
4	3	61	48	48	202	159	161
5	4	73	57	62	182	143	155
6	5	79	71	80	157	142	160
7	6	89	76	80	149	126	133
8	7	97	86	79	139	122	113
9	8	100	91	82	125	113	103

Condiciones: Catalizador (0,01 mmol), furfural (10 mmol), ácido fórmico (5 mmol), PPh₃ (0,01 mmol), H₂ (40 bar), temperatura 120°C.

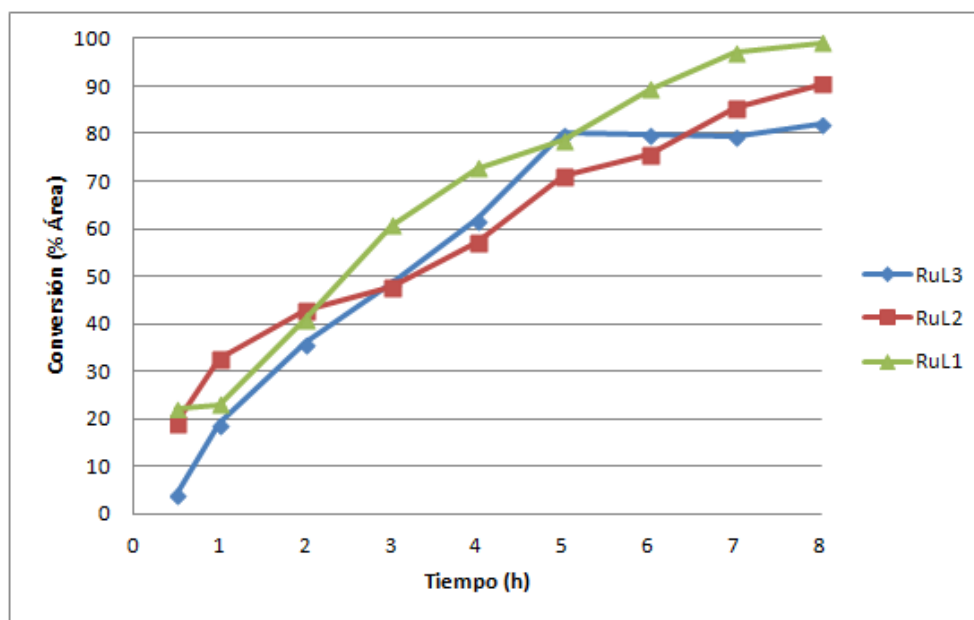
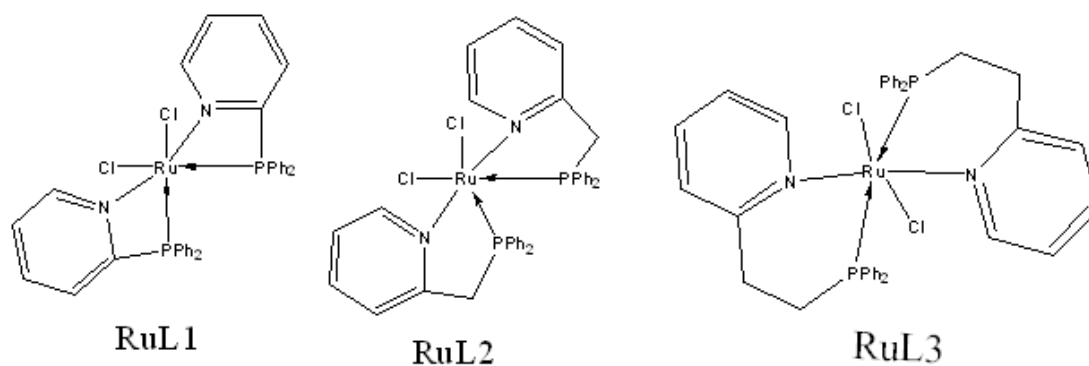


Figura 15. Avance en el tiempo de la hidrogenación de furfural catalizada por complejos de Ru(II) preparados en este trabajo.

La figura 15 muestra el avance en el tiempo utilizando los diferentes complejos como catalizadores para la reacción de hidrogenación de furfural. En ningún caso se observó descomposición del catalizador al interior del reactor, por lo que se puede deducir que los complejos mantienen su identidad durante el transcurso la reacción, estabilizados por el ligando P,N.

Se observa en todos los casos que, a medida que pasa el tiempo, la conversión aumenta con una tendencia lineal; en el caso del complejo RuL1, se alcanza el 100% de conversión y para el complejo RuL2 se llega hasta el 90% de conversión. Sin embargo, es interesante notar que el complejo RuL3 tiene un comportamiento catalítico diferente a los complejos anteriores, pues si bien mantiene una tendencia aparentemente lineal, a partir de las 5 horas su actividad catalítica disminuye, alcanzando un máximo de conversión de 80%.

Para poder comprender el comportamiento catalítico del complejo RuL3, se realizó un ajuste cinético de la actividad catalítica observada.

Tabla 5. Ajuste cinético de la actividad catalítica observada para cada complejo de Ru(II) en la hidrogenación de furfural.

Entrada	Tiempo (h)	Ln(A/Ao)			k (h ⁻¹)		
		RuL1	RuL2	RuL3	RuL1	RuL2	RuL3
1	0,5	-0,250	-0,211	-0,042	0,334	0,203	0,320
2	1	-0,261	-0,396	-0,211			
3	2	-0,528	-0,562	-0,446			
4	3	-0,931	-0,648	-0,662			
5	4	-1,302	-0,851	-0,965			
6	5	-1,542	-1,245	-1,614			
7	6	-2,235	-1,419	-1,604			
8	7	-3,507	-1,938	-1,580			
9	8	-4,605	-2,354	-1,715			

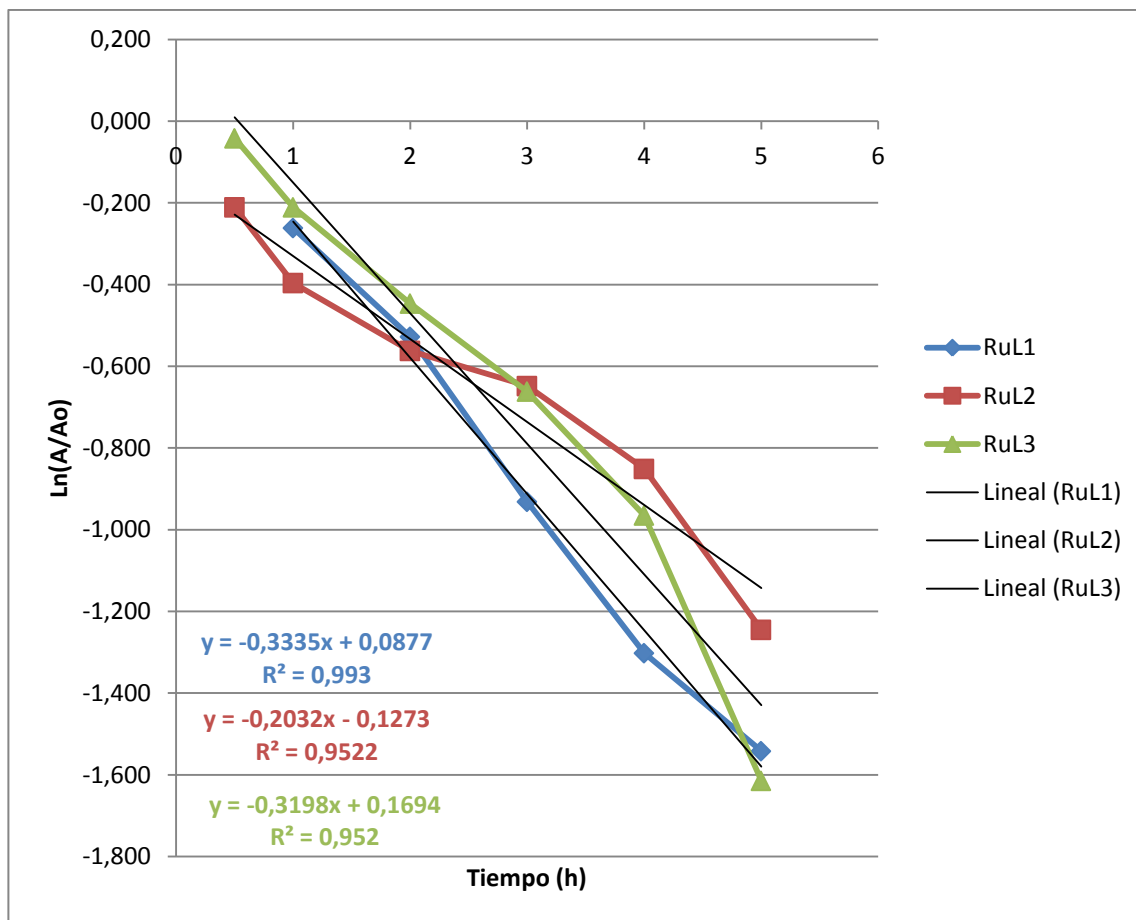


Figura 16. Ajuste cinético de orden 1 para la actividad catalítica de cada complejo.

De todos los datos obtenidos (tabla 5), se tuvieron las siguientes consideraciones al momento de hacer el ajuste cinético. En primer lugar, la tendencia de los datos obtenidos sugiere una cinética de orden 1 (figura 15), por lo cual se decidió realizar dicho ajuste. Además, debido a que la actividad catalítica del complejo RuL3 decae a partir de las 5 horas, en pos de que haya una comparación factible entre los tres complejos, el ajuste consideró las primeras 5 horas de reacción para todos los sistemas.

Observando las curvas cinéticas obtenidas y las consideraciones que se tuvieron que tomar a la hora de realizar el ajuste cinético, se pueden destacar

tres puntos interesantes. De los tres complejos, el comportamiento catalítico del RuL1 es el que mejor se ajusta a una cinética de orden 1, con un r^2 de 0,993; por su parte, RuL2 y RuL3 el ajuste no es tan bueno, por lo cual se considerarían reacciones de pseudo orden 1. A partir de las constantes cinéticas obtenidas (k), podemos ordenar los complejos de acuerdo a su velocidad: siendo RuL1 el más rápido, mientras que RuL2 presenta la menor velocidad.

A partir de las estructuras propuestas para los complejos, se puede decir que la única diferencia estructural entre los complejos RuL1 y RuL2 con el complejo RuL3 es la forma en que los ligantes coordinan al metal. En los complejos RuL1 y RuL2, los ligandos coordinan de forma *cis*- no equivalente, mientras que en el complejo RuL3, los ligandos coordinan en un arreglo *trans*-, lo cual aumenta el impedimento estérico de este complejo por su tipo de coordinación, además de tener una cadena carbonada más larga y, por ende, un posible ángulo de mordida mayor que los otros dos complejos.

La presencia de carbonos alifáticos pueden causar dos efectos: un efecto electrónico, por su efecto inductor, y un efecto estérico, discutido parcialmente en el párrafo anterior. De acuerdo con esto, el factor electrónico tiene una influencia regular en la actividad catalítica, ya que si esta influencia fuera más predominante que el factor estérico, los dos carbonos sp^3 del complejo RuL3 puente estabilizarían en exceso al centro metálico, por lo que no debería haber conversión en ningún momento, lo cual no ocurre. Sin embargo, no se puede ignorar que durante las primeras 2 horas, el complejo RuL2 arrojó mejores

conversiones que el complejo RuL1, por lo que durante aquel tiempo se puede decir que el efecto estabilizador del carbono σ -donor contribuye a una mejor conversión, pero sin llegar a ser el factor de peso durante la mayor parte de la reacción.

Debido a esto, la explicación del comportamiento catalítico del complejo RuL3 probablemente yace en el factor estérico y en la hemilabilidad que posee este complejo.

Al estudiar estos aspectos de los complejos, se puede observar que a medida que aumenta el número de carbonos puente aumenta el tamaño del complejo, y que además aumenta el número de miembros del anillo que se forma al coordinar de forma bidentada al centro metálico, lo cual influye directamente en el ángulo de mordida y, por ende, en el carácter hemilábil del complejo. Esto ocurre ya que, a menor ángulo de mordida, existe una mayor tensión en el anillo de coordinación formado, facilitando la descoordinación del ligando y la formación del hidruro.

Al aumentar el carácter hemilábil del complejo, se aumenta también la probabilidad de generar una vacante de coordinación en el centro metálico y, por ende, el ingreso del sustrato. Esto podría aumentar el porcentaje de conversión, lo cual coincide con los resultados obtenidos. En cuanto a su carácter hemilábil, se pueden ordenar los catalizadores de la siguiente manera: RuL1>RuL2>RuL3, lo cual se explica por su factor estérico y por el ángulo de

mordida [42-44]. Esta misma tendencia se puede observar al analizar los resultados catalíticos (figura 15).

No sólo los resultados de conversión son coherentes con la idea de que el carácter hemilábil de los complejos es el factor que prima al comparar sus comportamientos, sino que el comportamiento particular del complejo RuL3 tras 5 horas de reacción en adelante también puede explicarse al combinar el análisis del ángulo de mordida y su influencia en la hemilabilidad con la cinética de la reacción.

A medida que va transcurriendo el tiempo, la concentración de sustrato va disminuyendo. Como las reacciones son de orden 1 y pseudo-orden 1, la concentración de sustrato impacta de forma directamente proporcional a la velocidad de reacción, por lo que demora más completar los ciclos catalíticos a largos tiempos que a tiempos iniciales (tabla 5). Debido a la coordinación *trans*-del complejo RuL3, el factor estérico aporta al decaimiento de la actividad, por lo que la disminución de sustrato a tiempos largos afecta a la conversión para este caso en particular.

Es por esto que se puede concluir que para la reacción de hidrogenación catalítica de furfural con los complejos sintetizados (RuL1, RuL2 y RuL3), prima el factor estérico que lleva al complejo RuL1 a ser el mejor catalizador, por tener el mayor carácter hemilábil (y por ende, el mejor juego de coordinación-descoordinación) y explica el comportamiento catalítico del complejo RuL3, el cual es activo como catalizador, pero deja de convertir a las 5 horas

Finalmente, podemos resumir el análisis hecho observando el complejo RuL₂; éste posee tanto las ventajas del efecto inductor del carbono puente, lo cual estabiliza el centro metálico y permite mejorar la actividad catalítica durante las primeras dos horas, como un ángulo de mordida que lo volvería potencialmente hemilábil, de modo de no perder su actividad catalítica a tiempos largos.

4.3. Influencia del ligando auxiliar.

Una vez estudiada la actividad catalítica y el comportamiento cinético de los complejos de rutenio (II), con la intención de entender mejor la acción como catalizadores en la reacción de hidrogenación de furfural, se procedió a estudiar uno de los factores determinantes de la reacción: la influencia del ligando auxiliar.

Los ligandos auxiliares cumplen la función de estabilizar los intermediarios de reacción formados durante el transcurso de la reacción catalítica, impidiendo la inactivación del catalizador. En estudios anteriores, ya se ha reportado la eficiencia de trifenilfosfina (PPh₃) como ligando auxiliar en la reacción de hidrogenación de furfural con complejos de Ru(II), por lo que en este trabajo se analizará la reacción tanto cambiando el PPh₃ por los mismos ligandos (L1, L2 y L3 dado el caso) y en ausencia de ligando auxiliar [45-47].

En lugar de hacer un estudio cinético completo como el realizado anteriormente, se realizó un estudio a tiempo fijo (5 horas) y se comparó la conversión obtenida en los tres casos de estudio.

Tabla 6. Hidrogenación de furfural con diferentes ligando auxiliares.

Entrada	Ligando auxiliar	Conversión (%)		
		RuL1	RuL2	RuL3
1	PPh3	78,6	71,2	80,1
2	Ln	49,9	46,0	71,9
3	Ninguno	50,5	40,0	69,6

Condiciones: Catalizador (0,01 mmol), furfural (10 mmol), ácido fórmico (5 mmol), ligando auxiliar (0,01 mmol), H₂ (40 bar), temperatura 120°C, 5 horas.

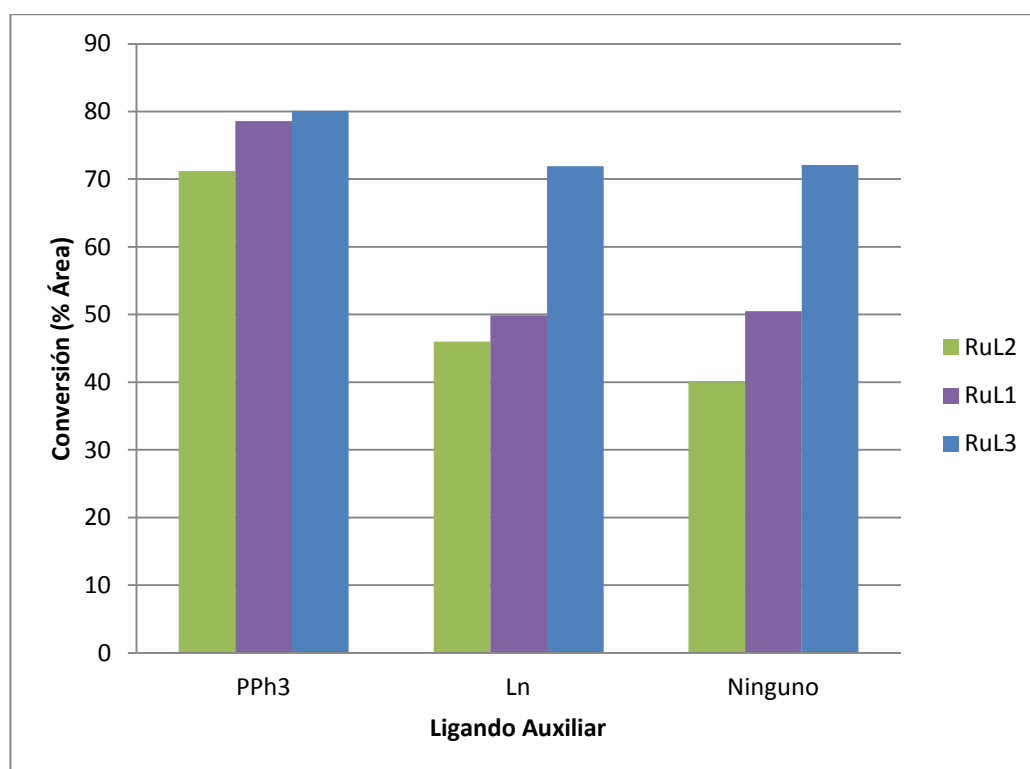


Figura 17. Gráfico de conversiones para la reacción de hidrogenación de furfural cambiando el ligando auxiliar (PPh₃, Ln y en ausencia de ligando auxiliar).

De los datos obtenidos se puede observar que el mejor ligando auxiliar siempre es PPh₃, lo cual es coherente con el aspecto estérico anteriormente discutido;

los ligandos L1, L2 y L3 son bidentados, mientras que PPh₃ es monodentada, por lo que el uso de una sola vacante en el centro metálico permite un mejor ingreso del sustrato que en el caso de los ligandos P,N. Esto coincide con las conclusiones anteriores, donde se determinó que un mayor carácter hemilábil, aumenta la conversión en la reacción.

Por último, en todos los casos el uso del ligandos P,N como ligando auxiliar no arroja cambios con respecto a la conversión en comparación con la ausencia de ligando auxiliar, por lo que se puede concluir que en todos los casos, al usar como ligando auxiliar el mismo ligando del complejo, éstos quedan en el medio de reacción y no interaccionan con el complejo o no ayudan en el mecanismo de reacción.

No obstante, sí es importante notar que nuevamente el complejo RuL3 presenta un comportamiento distinto respecto a los otros complejos. Si bien, el uso del ligando auxiliar PPh₃ resulta en mejor actividad para todos los casos, con los complejos RuL1 y RuL2 se observa una diferencia apreciable entre el uso de PPh₃ y el ligando mismo o la ausencia de ligando auxiliar en su totalidad. Para el complejo RuL1, la conversión mejora en casi un 30% usando PPh₃, mientras que para el complejo RuL2, la conversión mejora entre un 25-30% usando PPh₃; la mejora de un 6% de conversión usando el ligando L2 en comparación a no usar ningún ligando auxiliar es especulativa, pues cae dentro del margen de error de la técnica utilizada para el análisis de datos.

Por otra parte, al estudiar el comportamiento del complejo RuL3, sólo hay una diferencia de 10% de conversión al usar PPh₃ respecto a usar el ligando L3 como ligando auxiliar o en ausencia de éste, lo cual es una diferencia significativamente menor en comparación con los otros dos complejos. Esto puede deberse nuevamente al factor estérico que prima en la discusión anterior. A diferencia de RuL1 y RuL2, que coordinan de forma *cis*-, RuL3 coordina de forma *trans*-, lo cual genera mayor impedimento estérico que la otra forma de coordinación. Pese a ser monodentado, PPh₃ sigue siendo un ligando voluminoso, por lo que su uso, si bien mejora la conversión, la esfera de coordinación es el factor más importante.

5. Conclusiones.

- 1) Se sintetizaron y caracterizaron dos ligandos fósforo-nitrógeno mediante metodologías nuevas, más efectivas que las reportadas en literatura. Cada ligando presenta una metodología única de síntesis, acorde al sustrato utilizado. Las estructuras propuestas para cada ligando fueron corroboradas mediante técnicas apropiadas.
- 2) Se sintetizaron y caracterizaron tres complejos de rutenio (II), conteniendo ligandos fósforo-nitrógeno en su estructura mediante técnicas descritas en la literatura. Se estableció que los ligandos P,N coordinan de manera bidentada con el centro metálico.
- 3) Los complejos de rutenio (II) preparados en este trabajo son activos catalizadores en la reacción de hidrogenación de furfural, obteniéndose selectivamente furfurilalcohol. El complejo RuL1 fue el más activo de la serie, obteniendo conversión total tras 8 horas de reacción.
- 4) La estructura y propiedades electrónicas de los ligando P,N influyen en la actividad catalítica del catalizador. A medida que aumenta el ángulo de mordida disminuye el carácter hemilábil, afectando negativamente la actividad catalítica a largos tiempos y las propiedades electrónicas afectan moderadamente, mejorando a cortos tiempos la actividad catalítica.
- 5) El ligando auxiliar estabiliza el intermediario catalítico de reacción, favoreciendo la actividad de los catalizadores de rutenio (II) con ligandos P,N.

6. Bibliografía

- [1] I.E. ASSOCIATION. **2018**. Energy policies beyond IEA countries: Chile 2019.
- [2] G.D.C. MINISTERIO DE ENERGÍA. **2018**. Reporte Mensual ERNC Comisión Nacional de Energía, 19.
- [3] U.D.C. DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA INDUSTRIAL. **[s.a]** Aporte económico y social del sector forestal en Chile y análisis de encadenamientos. PROGEA.
- [4] S.E. MANAHAN. **2006**. Green chemistry and the ten commandments of sustainability, 2 ed., ChemChar Research.
- [5] D.M. ALONSO, J.Q. BOND, J.A. DUMESIC. **2010**. Catalytic conversion of biomass to biofuels, Green Chemistry 12, 1493-1513.
- [6] P. GALLEZOT. **2012**. Conversion of biomass to selected chemical products, Chemical Society Reviews 41, 1538-1558.
- [7] X. LI, P. JIA, T. WANG. **2016**. Furfural: A Promising Platform Compound for Sustainable Production of C4 and C5 Chemicals, ACS Catalysis 6, 7621-7640.
- [8] F.G.H. C. BISSONNETTE, J. D. MADURA, R. H. PETRUCCI. **2011**. Química General, 10 ed., Pearson educación.
- [9] H.E.L.J. T. L. BROWN, B. E. BURESTEN, J. R. BURDGE, Química, la ciencia central, 9 ed., Pearson educación 2004.
- [10] R. CHANG. **2007**. Química, 9 ed., McGraw-Hill Interamericana.
- [11] P. W. ATKINS, D. F. SHRIVER. **2002**. Inorganic Chemistry, 3 ed., Oxford University Press.
- [12] C. E. HOUSECROFT, A. G. SHARPE. **2006**. Química Inorgánica, 2 ed., Pearson Educación.
- [13] C. ORTIZ-CERVANTES, J.J. GARCÍA, **2013**. Hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone using ruthenium nanoparticles, Inorganica Chimica Acta, 397, 124-128.
- [14] C. ZÚÑIGA, S.A. MOYA, M. FUENTEALBA, B. ARANDA, P. AGUIRRE. **2011**. Catalytic hydrogenation of N-benzylideneaniline using a new complex of ruthenium(II) derived from 2-ferrocenyl-1,8-naphthyridine, Inorganic Chemistry Communications 14, 964-967.
- [15] S.A. MOYA, C. NEGRETE-VERGARA, K. BROWN, V. ARTIGAS, M. FUENTEALBA, V. GUERCHAS, P. AGUIRRE. **2017**. Transfer hydrogenation of N-benzylideneaniline catalyzed by ruthenium complexes with pincer-type phosphorus nitrogen ligands using propan-2-ol as the hydrogen source, Catalysis Communications 99, 150-153.

- [16] R. GARCÍA-ÁLVAREZ, P. CROCHET, V. CADIerno. **2013**. Metal-catalyzed amide bond forming reactions in an environmentally friendly aqueous medium: nitrile hydrations and beyond, *Green Chemistry* 15, 46-66.
- [17] D. DE VOS, H. HOYDONCKX, P. JACOBS, W. VAN RHIJN, W. VAN RHIJN. **2007**. *Furfural and Derivatives*, Wiley Online Library, 16.
- [18] D. LIU, D. ZEMLYANOV, T. WU, R.J. LOBO-LAPIDUS, J.A. DUMESIC, J.T. MILLER, C.L. MARSHALL. **2013**. Deactivation mechanistic studies of copper chromite catalyst for selective hydrogenation of 2-furfuraldehyde, *Journal of Catalysis* 299, 336-345.
- [19] R. RAO, A. DANDEKAR, R.T.K. BAKER, M.A. VANNICE. **1997**. Properties of Copper Chromite Catalysts in Hydrogenation Reactions, *Journal of Catalysis* 171, 406-419.
- [20] G. SEO, H. CHON. **1981**. Hydrogenation of furfural over copper-containing catalysts, *Journal of Catalysis* 67, 424-429.
- [21] P. S. KUMAR, ASHISH KUMAR; YADAV, MAHENDRA; LI, PEI-ZHOU; SINGH, SANJAY KUMAR; XU, QIANG; PANDEY, DAYA SHANKAR. **2011**. Synthesis and characterization of ruthenium(II) complexes based on diphenyl-2-pyridylphosphine and their applications in transfer hydrogenation of ketones, *Inorganica Chimica Acta* 368,124-131.
- [22] Z. MAENO, T. MITSUDOME, T. MIZUGAKI, K. JITSUKAWA. **2017**. A dual-functional heterogeneous ruthenium catalyst for the green one-pot synthesis of biphenols, *Catalysis Science & Technology* 7, 3205-3209.
- [23] T. ZELL, R. LANGER. **2018**. From Ruthenium to Iron and Manganese—A Mechanistic View on Challenges and Design Principles of Base-Metal Hydrogenation Catalysts, *ChemCatChem* 10, 1930-1940.
- [24] T.E. SCHMID, A. DUMAS, S. COLOMBEL-ROUEN, C. CRÉVISY, O. BASLÉ, M. MAUDUIT. **2017**. From Environmentally Friendly Reusable Ionic-Tagged Ruthenium-Based Complexes to Industrially Relevant Homogeneous Catalysts: Toward a Sustainable Olefin Metathesis, *Synlett* 28, 773-798.
- [25] S. WERKMEISTER, K. JUNGE, M. BELLER. **2014**. Catalytic Hydrogenation of Carboxylic Acid Esters, Amides, and Nitriles with Homogeneous Catalysts, *Organic Process Research & Development* 18, 289-302.
- [26] J. LLOP CASTELBOU, K.C. SZETO, W. BARAKAT, N. MERLE, C. GODARD, M. TAOUIK, C. CLAVER. **2017**. A new approach for the preparation of well-defined Rh and Pt nanoparticles stabilized by phosphine-functionalized silica for selective hydrogenation reactions, *Chemical Communications* 53, 3261-3264.
- [27] X. WU, H. NEUMANN. **2012**. Ruthenium and Rhodium-Catalyzed Carbonylation Reactions, *ChemCatChem* 4, 447-458

- [28] R. NOYORI, S. HASHIGUCHI. **1997**. Asymmetric Transfer Hydrogenation Catalyzed by Chiral Ruthenium Complexes, *Accounts of Chemical Research* 30, 97-102.
- [29] S. LÜHR, J. HOLZ, A. BÖRNER. **2011**. The Synthesis of Chiral Phosphorus Ligands for use in Homogeneous Metal Catalysis, *ChemCatChem* 3, 1708-1730.
- [30] H. WERNER. **2003**. The ambivalent behaviour of aryl-functionalized phosphines: coordination, hemilability and beyond, *Dalton Transactions*, 3829-3837.
- [31] M.R.I. ZUBIRI, J.D. WOOLLINS. **2003**. Synthesis and uses of phosphines containing P-N bonds, *Comments on Inorganic Chemistry* 24, 189-252.
- [32] A. BADER, E. LINDNER. **1991**. Coordination chemistry and catalysis with hemilabile oxygen-phosphorus ligands, *Coordination Chemistry Reviews* 108, 27-110..
- [33] P. BRAUNSTEIN, F. NAUD. **2001**. Hemilability of Hybrid Ligands and the Coordination Chemistry of Oxazoline-Based Systems, *Angewandte Chemie International Edition* 40, 680-699.
- [34] C. A. MIRKIN, C. S. SLONE, D. A. WEINBERGER. **1999**. The Transition Metal Coordination Chemistry of Hemilabile Ligands, *Wiley Online Library* 48
- [35] F. HUNG-LOW, K.K. KLAUSMEYER. **2008**. Silver coordination complexes of 2-(diphenylphosphinomethyl)pyridine and their bipyridine derivatives, *Inorganica Chimica Acta* 361, 1298-1310.
- [36] P. BRAUNSTEIN, B.T. HEATON, C. JACOB, L. MANZI, X. MORISE. **2003**. Rhodium complexes containing the hybrid P,O ligand PPh₂NHC(O)Me or its anion, [PPh₂N=C(O)Me]⁻, *Dalton Transactions*, 1396-1401.
- [37] S.D. TOTO, J.T. DOI. **1987**. A functionalized alkyldiphenylphosphine as an efficient and mild reagent in carbon tetrachloride-promoted substitution reactions: kinetics and mechanism of the reaction in chloroform, *The Journal of Organic Chemistry* 52, 4999-5003.
- [38] A. JIMÉNEZ. **2015**. Complexos de ruteni amb lligands P-,N-donadors: aplicació en catàlisi, *Universitat de Barcelona, memoria para optar a título de Doctor en química*, pp. 34-36.
- [39] G. VALDEBENITO. **2019**. Catalizadores para la generación de energía no convencionales, *Inorgánica y Analítica, Universidad de Chile, Chile, memoria para optar a título de Doctor en química*.
- [40] D. DROMMI, F. NICOLÒ, C.G. ARENA, G. BRUNO, F. FARAONE, R. GOBETTO. **1994**. Synthesis and structural characterization of a new series of ruthenium(II) complexes containing the short bite Ph₂PPy ligand. Cooperative effect between the anionic rhodium and cationic ruthenium species in the catalytic

hydroformylation of styrene by [Ru(Ph₂PPy)₃Cl] [Rh(CO)₂Cl₂], *Inorganica Chimica Acta* 221, 109-116.

[41] T. MIURA, I.E. HELD, S. OISHI, M. NARUTO, S. SAITO. **2013**. Catalytic hydrogenation of unactivated amides enabled by hydrogenation of catalyst precursor, *Tetrahedron Letters* 54, 2674-2678.

[42] P. W. N. M. VAN LEEUWEN, P. C. J. KAMER, J. N. H. REEK, **1999**. The bite angle makes the catalyst, *Pure and Applied Chemistry*, pp. 1443.

[43] P. DIERKES, P. W. N. M. VAN LEEUWEN. **1999**. The bite angle makes the difference: a practical ligand parameter for diphosphine ligands. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 1519-1530.

[44] M.-N. BIRKHOLZ, Z. FREIXA, P.W.N.M. VAN LEEUWEN. **2009**. Bite angle effects of diphosphines in C–C and C–X bond forming cross coupling reactions, *Chemical Society Reviews* 38, 1099-1118.

[45] G. P. C. M. DEKKER, C. J. ELSEVIER, K. VRIEZE, P. W. N. M. VAN LEEUWEN, C. F. ROOBEEK. **1992**. Influence of ligands and anions on the insertion of alkenes into palladium-acyl and palladium-carbomethoxy bonds in the neutral complex (dppp)Pd(C(O)CH₃)Cl and the ionic complexes [(P□P)PdR(L)]⁺SO₃CF₃⁻ (P□P = dppe, dppp, dppb; R □ C(O)CH₃, L □ CH₃CN, PPh₃; R □ C(O)OCH₃, L □ PPh₃), *Journal of Organometallic Chemistry*, 430, 357-372.

[46] G. CAVINATO, L. TONIOLO. **1996**. Synthesis of γ-ketocycloalkanecarboxylic acid esters by region-specific alkoxy carbonylation of α,β-ketocycloolefins catalyzed by palladium, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 104, 221-227.

[47] G. VALDEBENITO. **2014**. Metoxicarbonilación de estireno, catalizada por complejos de paladio (II) con ligandos fósforo-nitrógeno. *Química Inorgánica y Analítica*, Universidad de Chile, Santiago, Chile. Memoria para optar a título de Química, pp. 5-95.

7. Anexos

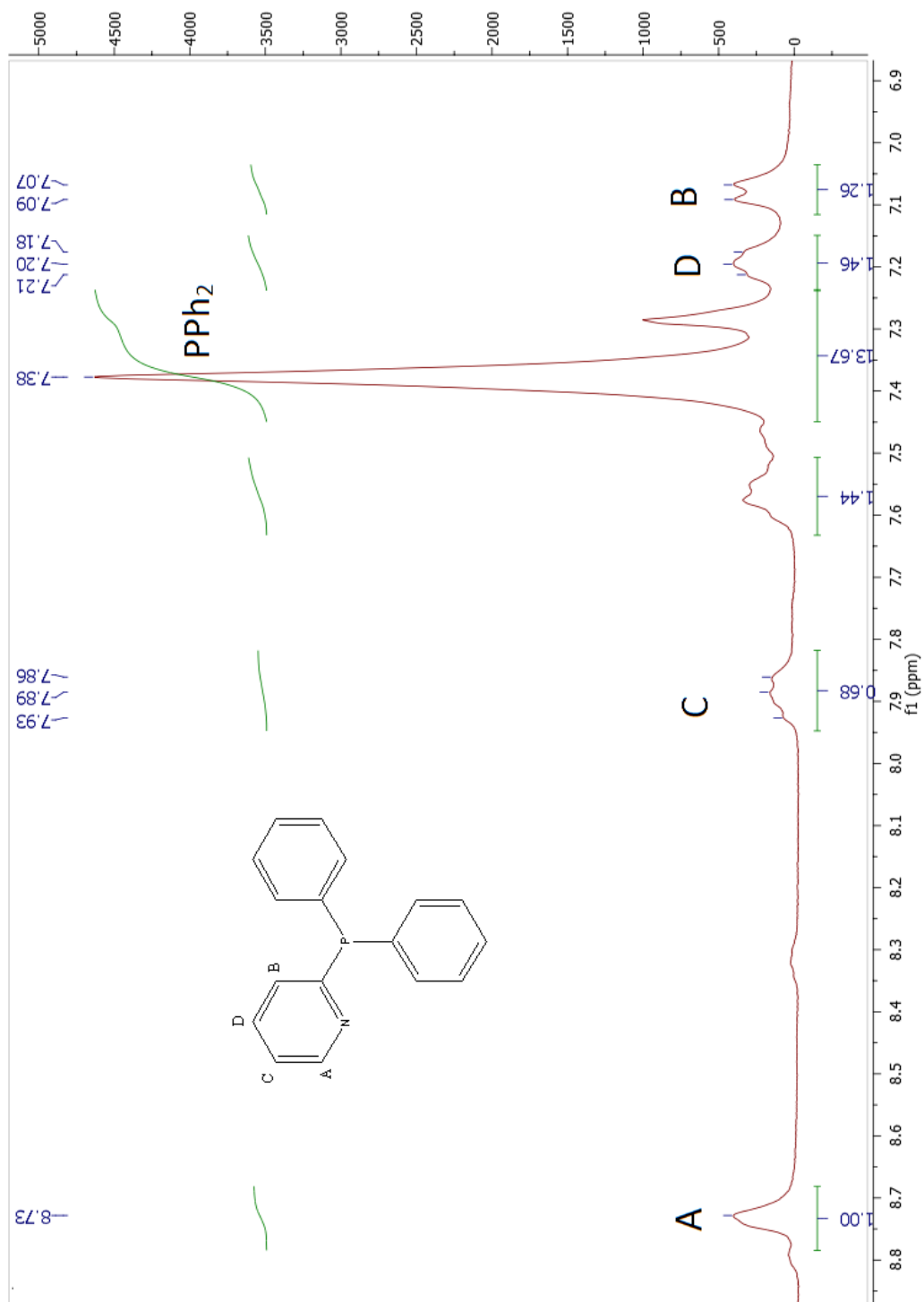


Figura 18. Espectro ^1H -RMN del ligando L1.

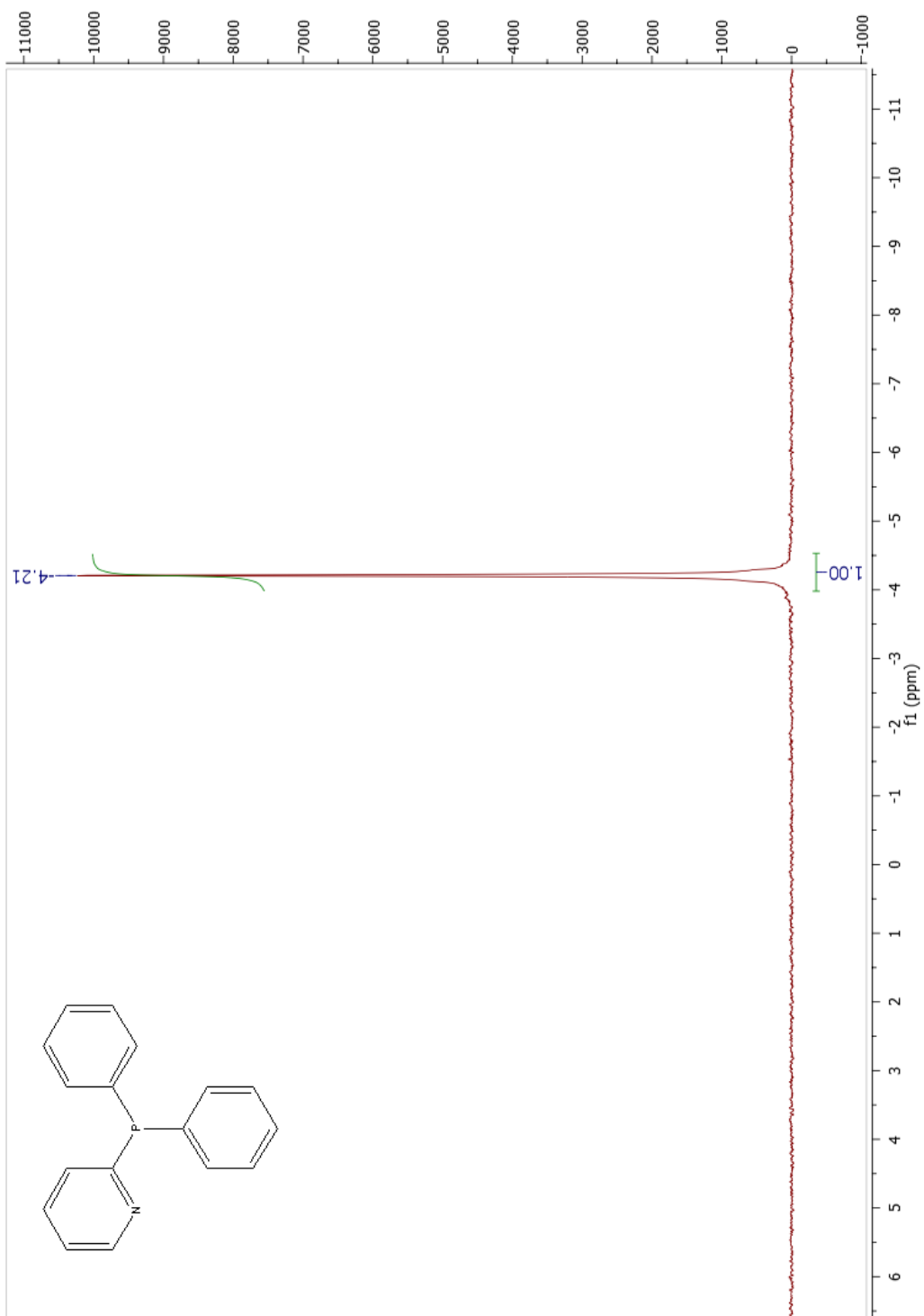


Figura 19. Espectro ^{31}P -RMN del ligando L1.

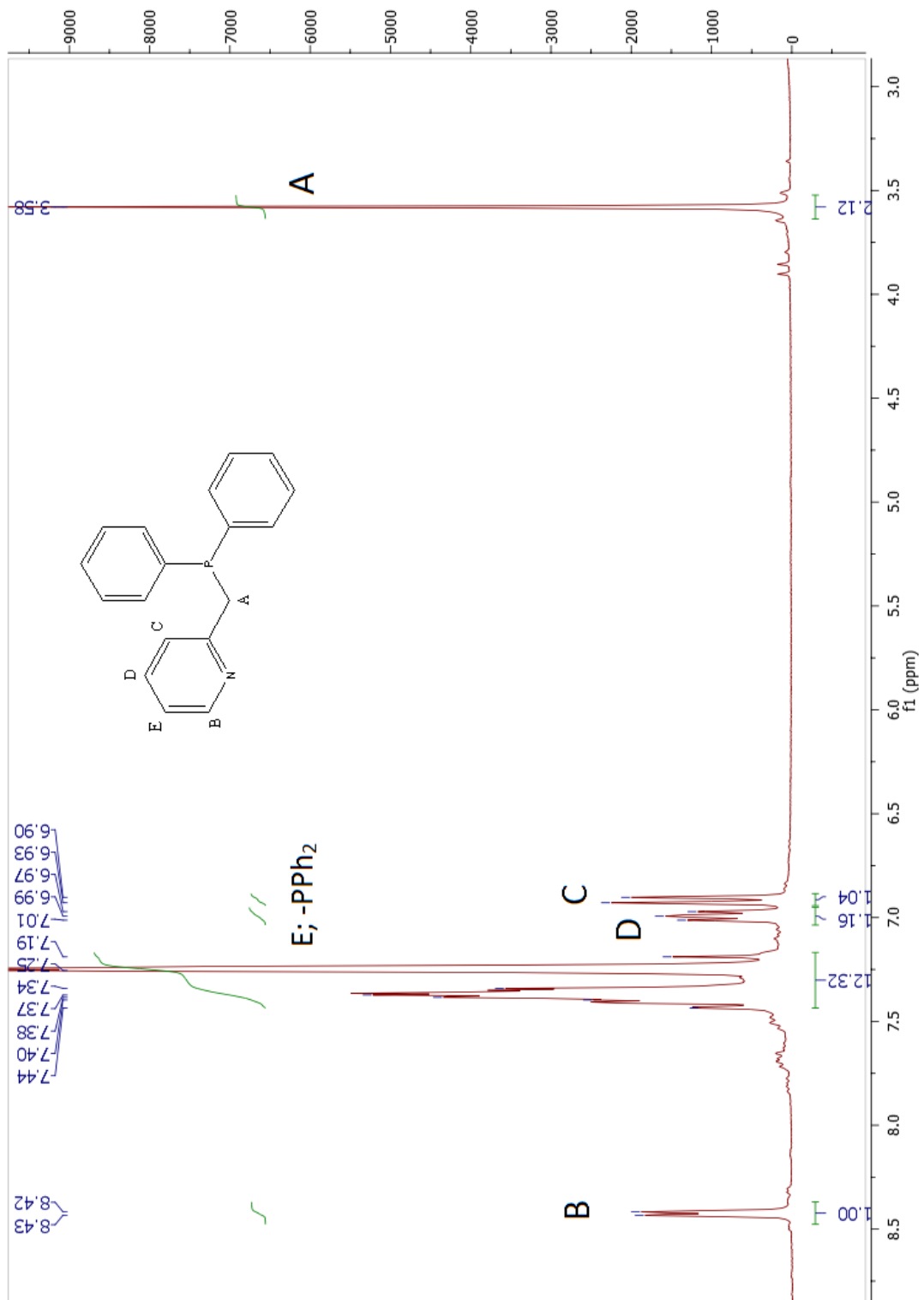


Figura 20. Espectro ¹H-RMN del ligando L2.

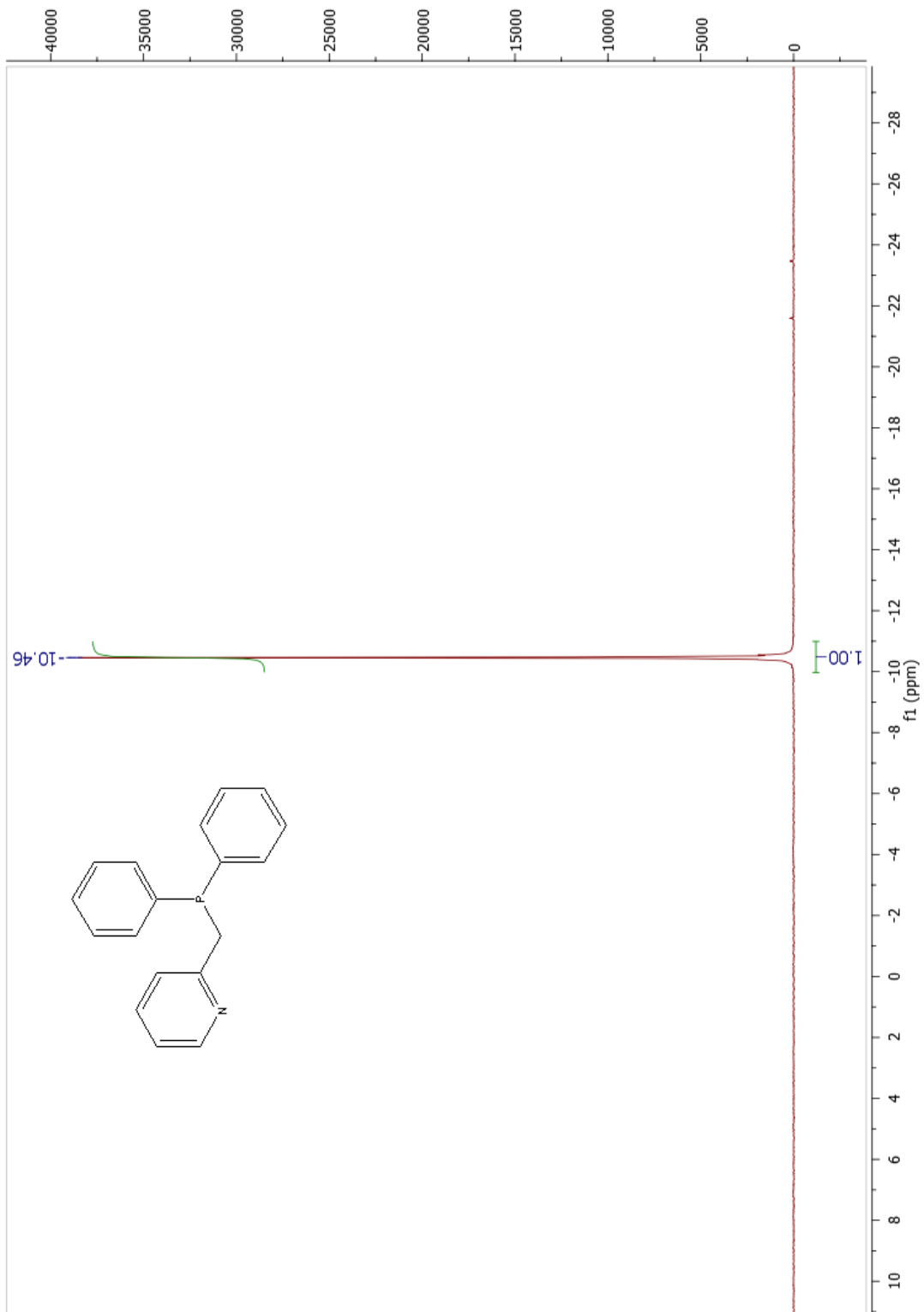


Figura 21. Espectro ^{31}P -RMN del ligando L2.

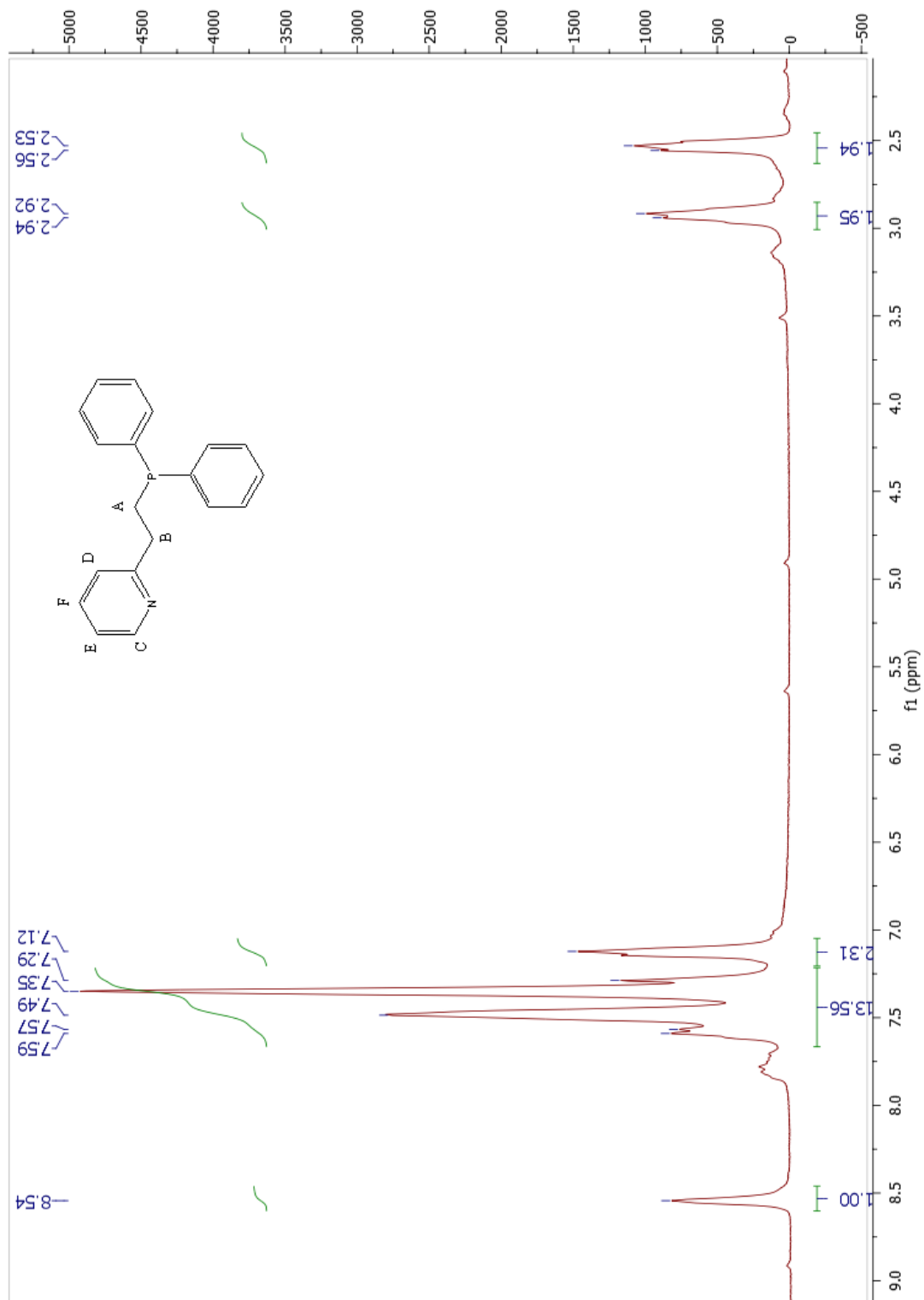


Figura 22. Espectro ^1H -RMN del ligando L3.

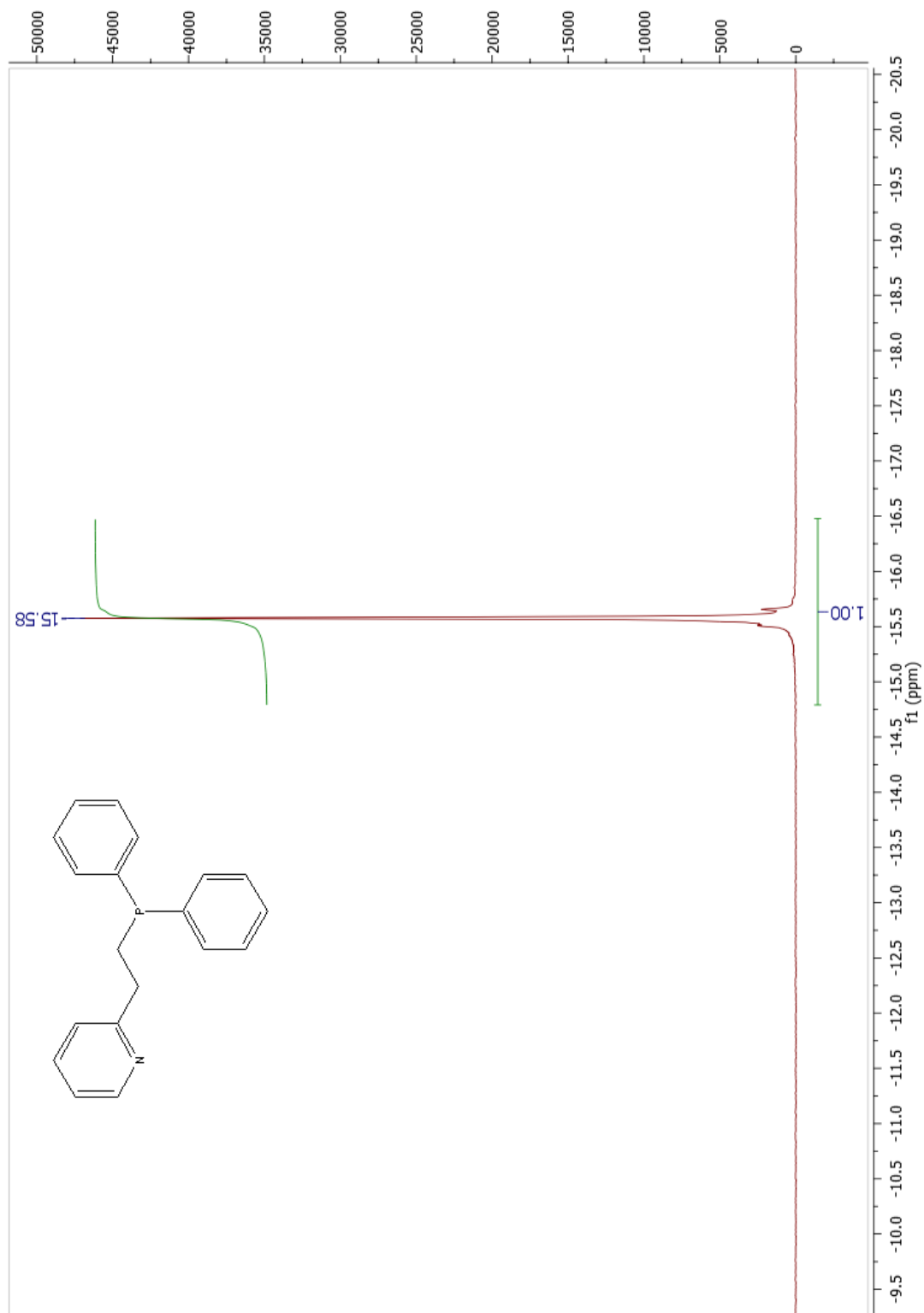


Figura 23. Espectro ^{31}P -RMN del ligando L3.

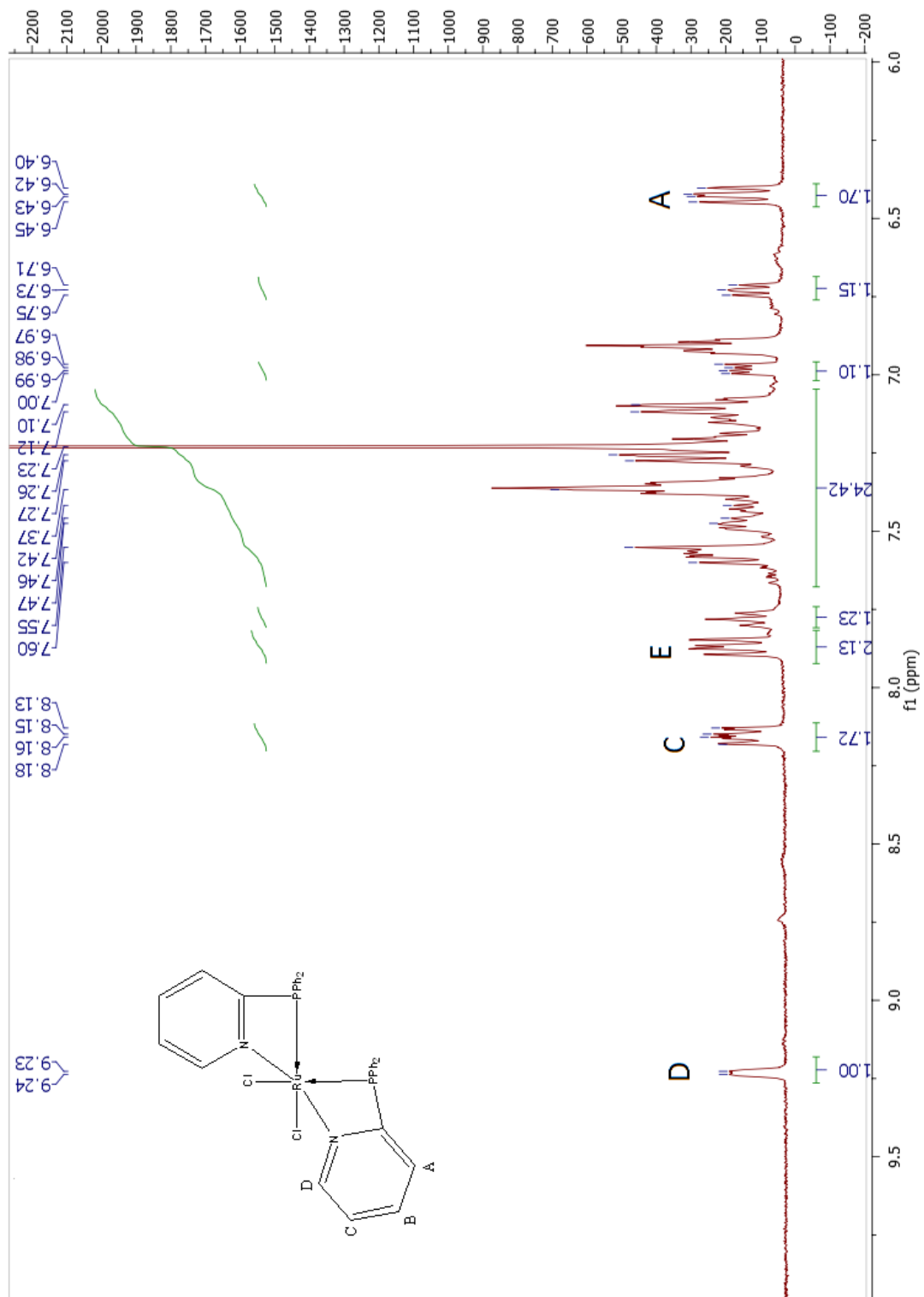


Figura 24. Espectro ^1H -RMN del complejo RuL1.

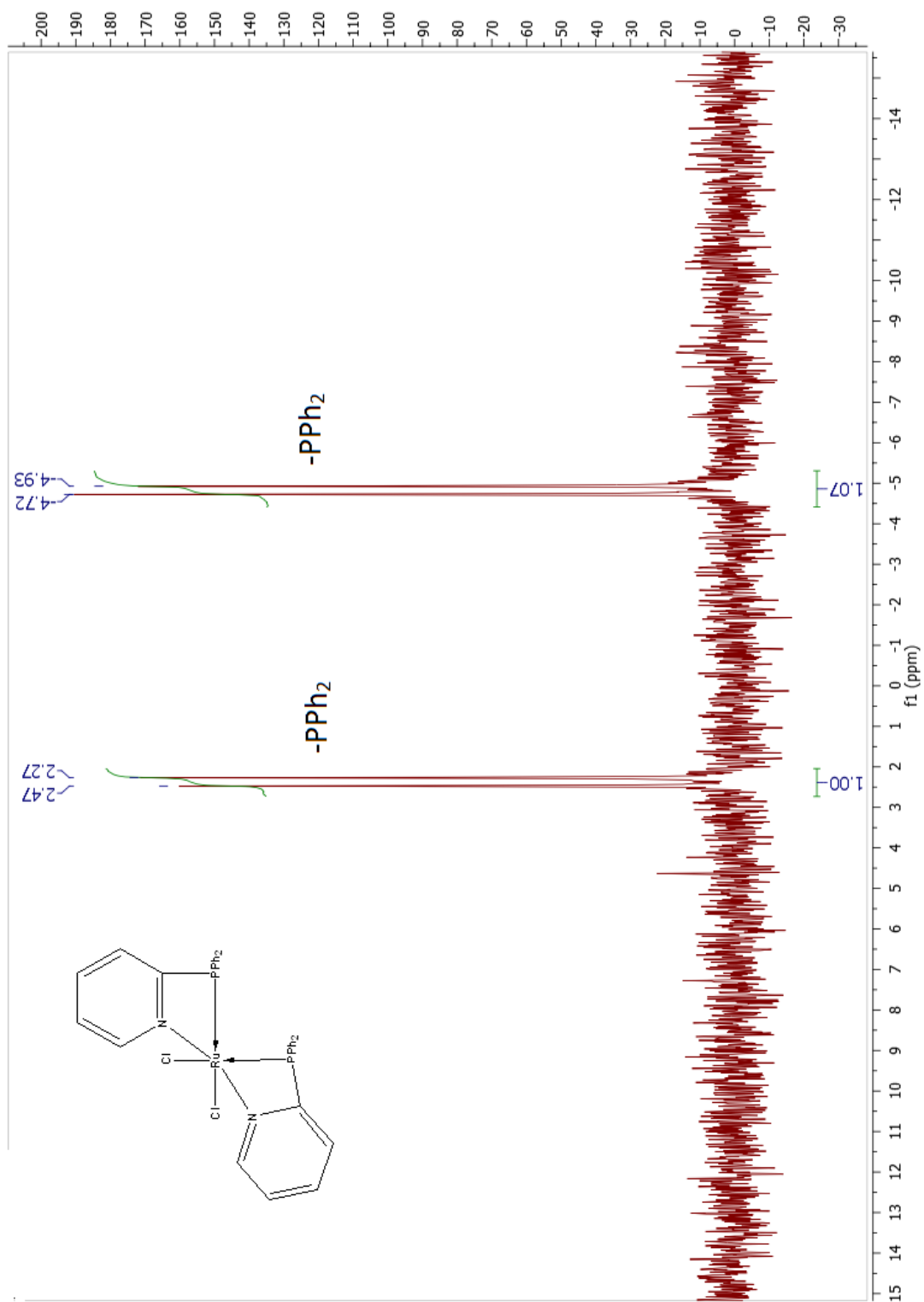


Figura 25. Espectro ^{31}P -RMN del complejo RuL1.

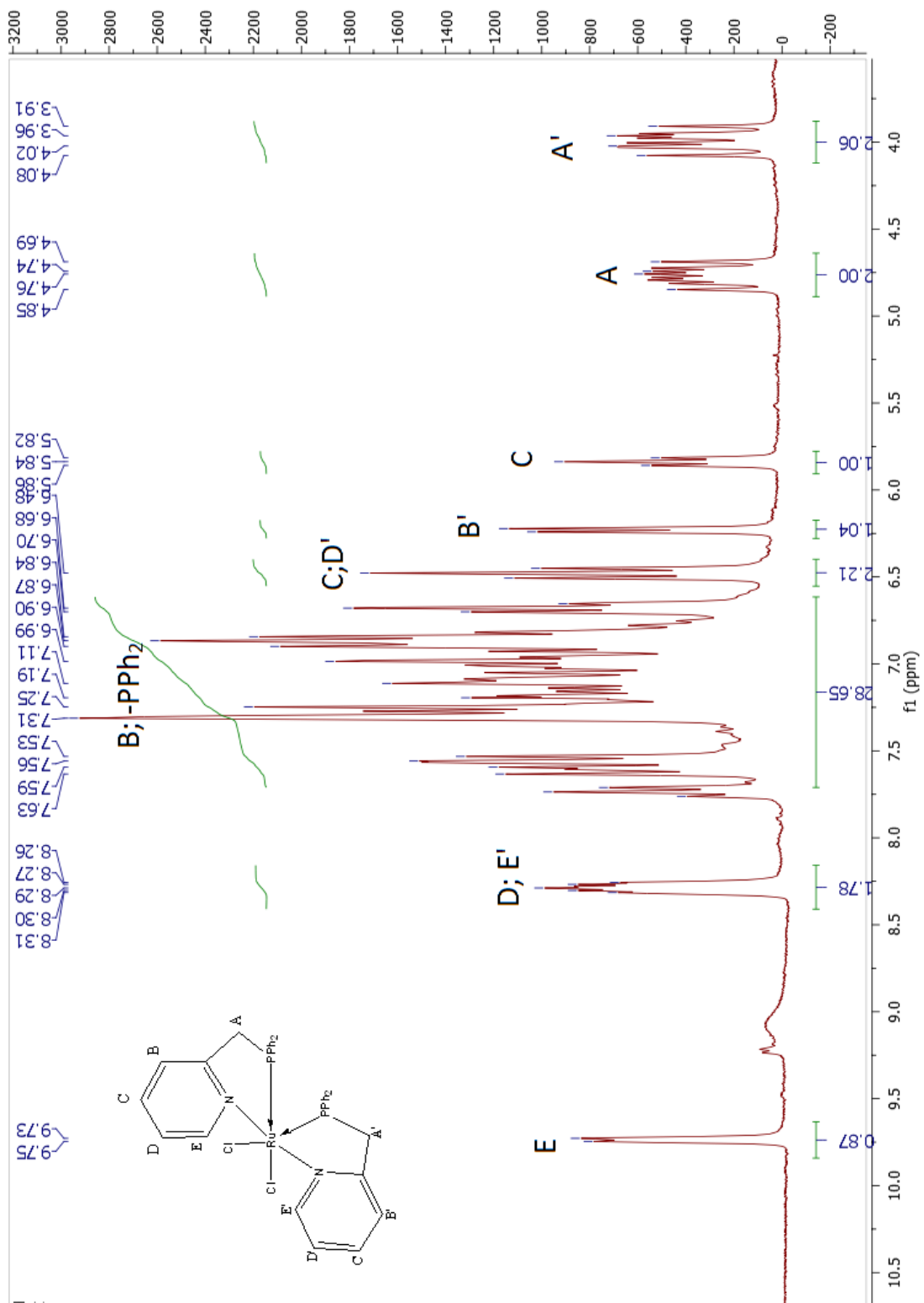


Figura 26. Espectro ^1H -RMN del complejo RuL2.

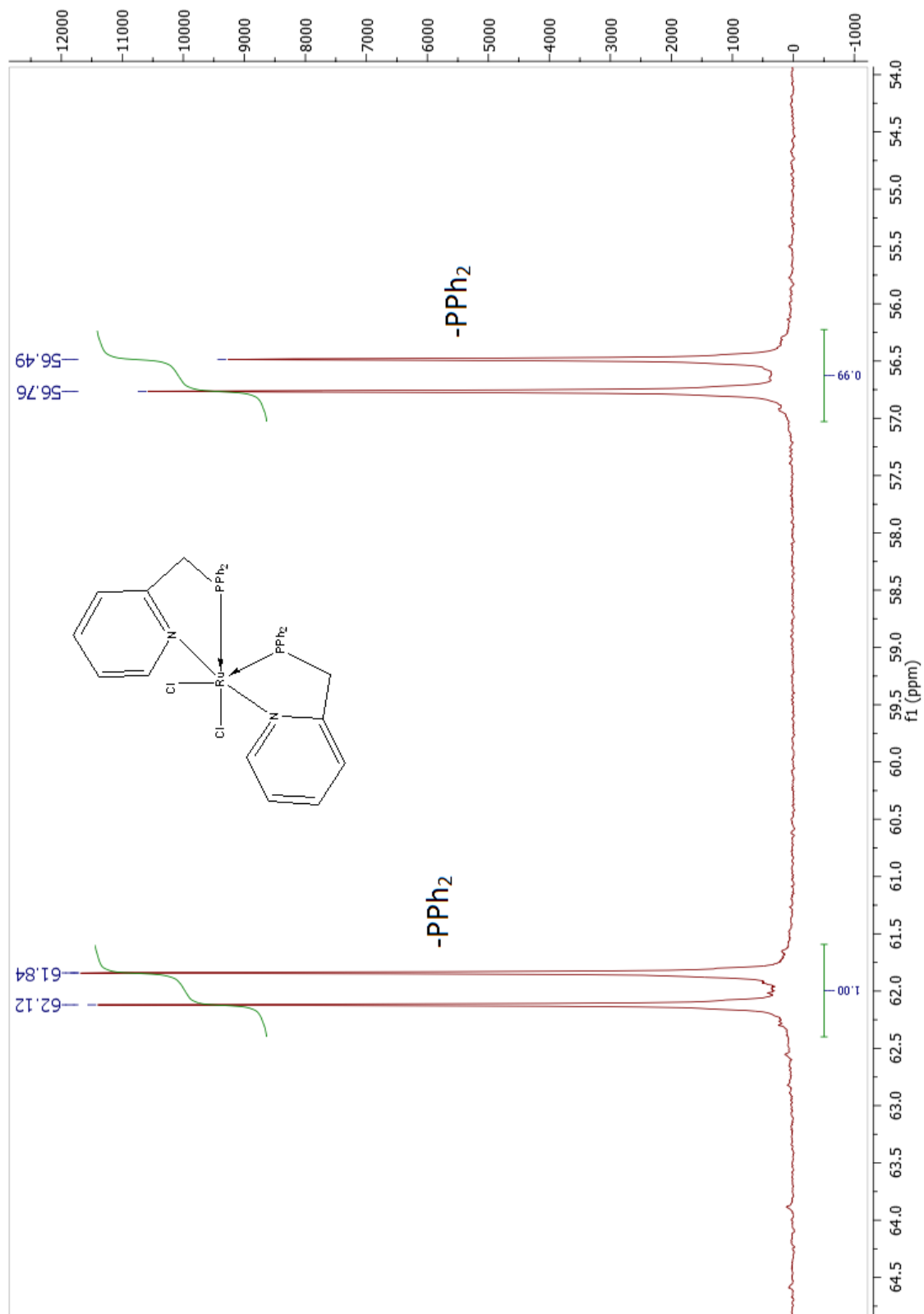


Figura 27. Espectro ^{31}P -RMN del complejo RuL2.

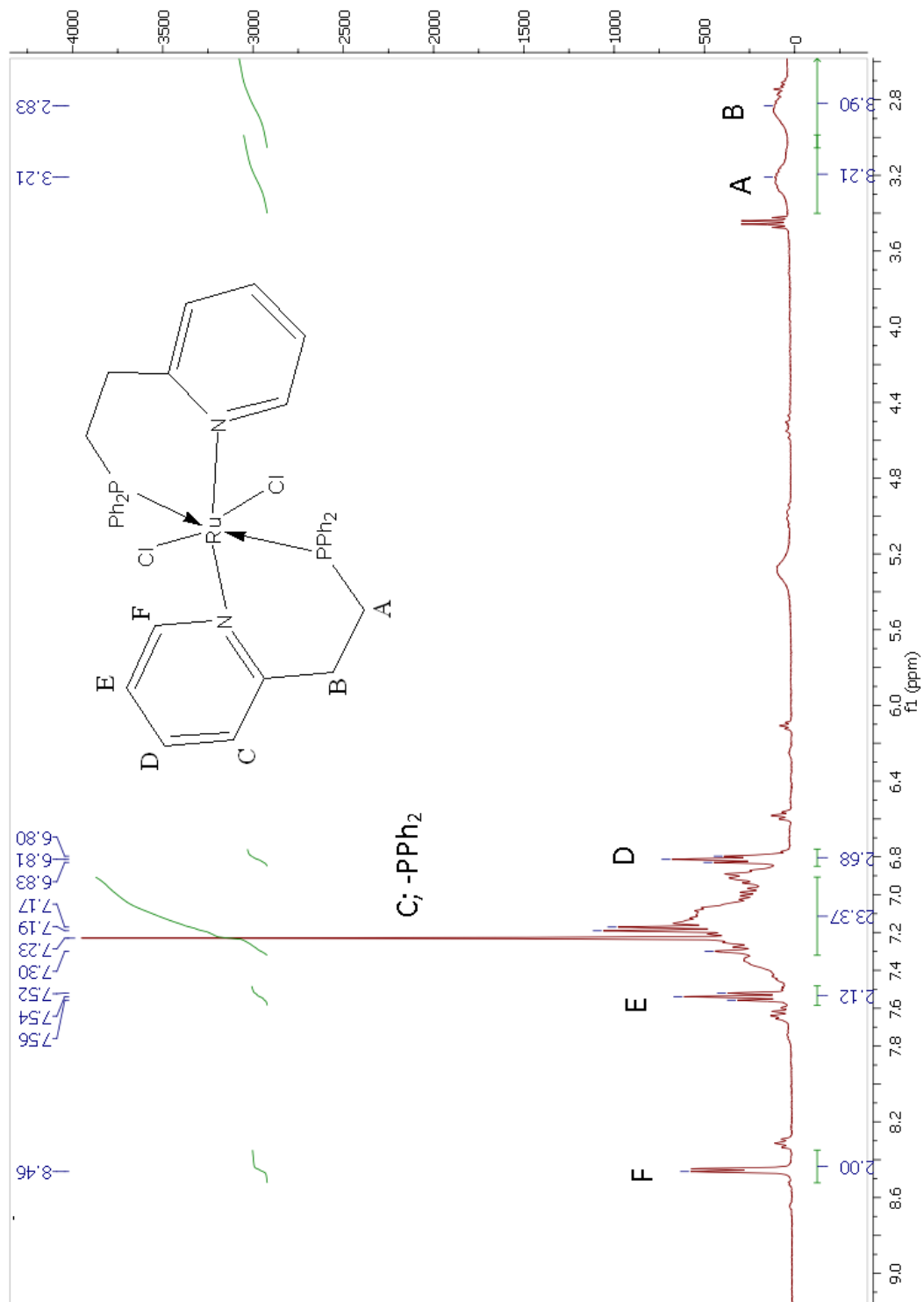


Figura 28. Espectro ^1H -RMN del complejo RuL3.

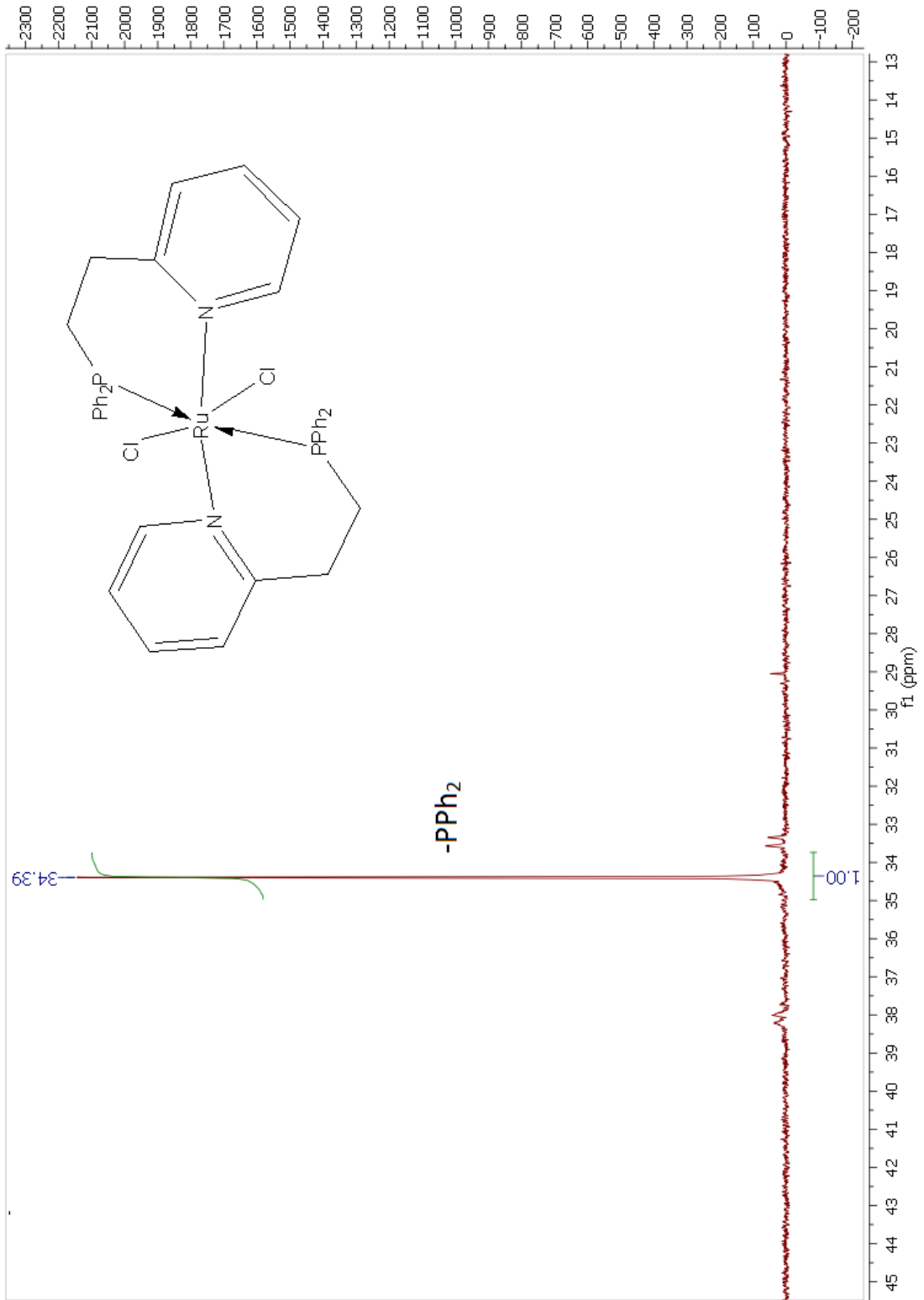


Figura 29. Espectro ^{31}P -RMN del complejo RuL3.