

UNIVERSIDAD DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS



***OXIDACIÓN DE CICLOHEXENO CATALIZADA POR COMPLEJOS
DE COBRE (I) QUE CONTIENEN LIGANDOS P,N DONANTES***

**Tesis presentada a la Universidad de Chile para optar al grado de
Magíster en Química área de Especialización en Química
Inorgánica y Memoria para optar al Título de Químico por:**

ERYCK FABIÁN GARCÍA LABARCA

**Director de Tesis: Dr. Pedro Aguirre Álvarez
Dr. Patricio Cancino Rivera**

Santiago-CHILE

Marzo 2021

UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS

INFORME DE APROBACIÓN DE TESIS DE MAGISTER

Se informa a la Dirección de la Escuela de Graduados de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas que la Tesis de Magíster y Memoria de Título presentada por el candidato

ERYCK FABIÁN GARCÍA LABARCA

Ha sido aprobada por la Comisión de Evaluadora de Tesis como requisito para optar al grado de Magíster en Química, Área de Especialización: Química Inorgánica y Título de Químico, en el examen público rendido el día

Directores de Tesis:

Dr. Pedro Aguirre Álvarez

Dr. Patricio Cancino Rivera

Comisión Evaluadora de Tesis:

Dra. Ana María Atria

Dr. Gabriel Abarca

Dr. Eduardo Pino

Esta tesis fue realizada en la Universidad de Chile

en:

**Laboratorio de Catálisis y Química de
Coordinación**

De la Facultad de Ciencias Químicas y
Farmacéuticas.

*Dedico este trabajo a mi familia y amigos,
quienes siempre fueron un gran apoyo.*

Agradecimientos

Principalmente quiero agradecer a mi mamá, Verónica, que siempre creyó en mis capacidades, incluso cuando yo dejaba de creer. Es la persona a quien más le debo en la vida y quien me ayudó a ser la persona que ahora soy. Aunque mi frialdad evite que lo exprese, mamá te amo muchísimo.

Siguiendo, agradecer su apoyo y paciencia a mi viejita Isabel quien siempre tuvo una sonrisa para mí. Gracias por ayudarme con cosas tan simples como esperarme con un café y siempre preocuparte de cómo iba todo. Ahora fíjate que va re bien. También a mi viejito Lalo que lamentablemente no alcanzó a estar para este momento. Perdón por demorarme tanto y gracias por todo hasta el último segundo.

A mi papá también, por siempre preocuparse y preguntarme en que estaba, aunque no entendiera nada. Gracias también por preocuparte si me faltaba algo y por ayudarme a relajarme con esas salidas que nos pegábamos. A mi hermana Elissa y a Grace también, por siempre hacerme sentir bienvenido y quererme como uno más. Grace pase lo que pase igual serás mi segunda mamá. A mi abuela María por su cariño incondicional y su constante preocupación por mi bien estar. Los adoro mucho.

Un agradecimiento especial a Soffi, que ha sido un pilar importante en este proceso, con quien he podido soltar mis frustraciones y quien siempre ha tenido

palabras de apoyo y amor hacia mí. Además, por estar siempre dispuesta a conversar y discutir ideas o resultados y compartir tu conocimiento conmigo (por lo que parte del crédito de este trabajo debería ir a ti). Llegaste justo en el momento más crítico de todo esto y siempre estuviste dispuesta a darme la mano. Te amo muchísimo, gracias por todo lo que has hecho por mí, incluido el integrarme en una familia tan bonita como la que tienes.

Al Gebi, la Caro, la Bárbara, el Domo por ayudarme a relajarme y dejar de pensar un rato en esto, ya sea jugando o saliendo a comer o conversando o sea lo que sea que hiciéramos. Si algo agradezco de la Universidad es haberlos conocido.

Al Jamón, los Nicos, Carlos y todos los que andan en moto conmigo. Los asados y las rutas siempre ayudaban para poder relajarme y recargar las pilas.

Al Mundi, Franci y Jamón de nuevo, que, en la etapa inicial de mi vida universitaria, cuando los conocí, me integraron como uno más y me dieron una amistad de la buena.

A Carucha, Braulio, Parra, Vicho y Tiare por su ayuda y apoyo en pulir las partes ásperas del trabajo y ayudarme a crecer como científico. Son grandes cabros (aunque el caru sea chiquitito).

A Pato Cancino, que fue fundamental en el desarrollo de este trabajo y cuya guía me permitió terminar esto que, en algún momento, se veía tan inalcanzable. Pato sigue así, eres un gran guía, docente y científico.

Y finalmente pero no menos importante, al profe Pedro por ser un gran guía científicamente hablando. Aunque no siempre coincidíamos porque cuál de los dos es más porfiado, todo lo que me enseñó desde el día uno en el 407 marcó mi formación científica y sea donde sea que esté, voy a aplicar todo lo aprendido. Además, gracias profe por ser un gran amigo y darme tanto apoyo, sobretodo en ciertos momentos que pasé estando en el laboratorio que fueron sumamente difíciles para mí.

Por ultimo pedir disculpas si olvidé a alguien, son muchas personas las que estuvieron acompañándome en este proceso y quisiera dedicarles unas palabras a todos, pero quizás alguien se escape. No es nada personal, es solo mi mala memoria.

Índice

Resumen	1
1. Introducción	3
2. Hipótesis y Objetivos	28
2.1. Hipótesis	29
2.2. Objetivo General	29
2.3. Objetivos Particulares	29
3. Materiales y Métodos	31
3.1. Materiales	32
3.1.1. Solventes y Reactivos	32
3.1.2. Equipamiento	32
3.2. Métodos	34
3.2.1. Síntesis de Ligandos	34
3.2.1.1. Síntesis de N ² ,N ⁶ -bis(difenilfosfino)piridin-2,6-diamina (L1)	34
3.2.1.2. Síntesis de N-(difenilfosfino)piridin-2-amina (L2)	36
3.2.1.3. Síntesis de N-(difenilfosfino)pirimidin-2-amina (L3)	38
3.2.2. Síntesis de complejos de Cobre (I)	40
3.2.2.1. Síntesis de	
[Cu(N ² ,N ⁶ -bis(difenilfosfino)piridin-2,6-diamina)Cl] (CuL1Cl)	40
3.2.2.2. Síntesis de	
[Cu(N-(difenilfosfino)piridin-2-amina) ₂ Cl] (CuL2Cl)	42
3.2.2.3. Síntesis de	
[Cu(κ ² -P,N-(difenilfosfino)pirimidina-2-amina) ₂ Cl] _n (Cu[L3]Cl)	44

3.2.3. Estudios Catalíticos_____	46
3.2.3.1. Reacción Catalítica en Ausencia de Solventes Orgánicos__	46
3.2.3.2. Estudio de Presión de Oxígeno_____	48
3.2.3.3. Estudio de Relación Sustrato/Catalizador_____	49
3.2.3.4. Estudio de Temperatura_____	50
3.2.3.5. Estudio de Recarga de Sustrato_____	50
3.2.3.6. Estudio de Quenching con Hidroquinona_____	51
3.2.4. Estudio de Espectroscopía Óptica de Emisión atómica de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES)___	52
4. Resultados y Discusión_____	53
4.1. Caracterización de los compuestos sintetizados_____	54
4.1.1. Estructura cristalina de $[Cu(\kappa^2\text{-P,N}(\text{-difenilfosfino)pirimidina-2-}$ amina) $_{2}Cl]_{n}$ _____	55
4.2. Estudios Catalíticos_____	57
4.2.1. Estudio de Presión de Oxígeno_____	57
4.2.2. Estudio de Relación Sustrato/Catalizador_____	60
4.2.3. Estudio de Temperatura_____	63
4.2.4. Estudio de Homogeneidad_____	66
4.2.4.1. ICP-OES_____	66
4.3. Influencia de los Ligandos_____	69
4.4. Estudio de Recarga de Sustrato_____	73
4.5. Mecanismo de Reacción_____	75
4.5.1. “Quenching” con Hidroquinona_____	75
4.5.2. Mecanismo de Reacción Propuesto_____	76

5. Conclusiones	81
6. Agradecimientos	83
7. Bibliografía	84
8. Material Suplementario	88
8.1. ^1H -RMN y ^{31}P -RMN del complejo CuL_3Cl	88
8.2. ^1H -RMN y ^{31}P -RMN del ligando L3	90
8.3. ^1H -RMN y ^{31}P -RMN del complejo CuL_2Cl	92
8.4. ^1H -RMN y ^{31}P -RMN del ligando L2	94

Índice de Tablas

Tabla	Página
Tabla 1. Los 12 Principios de la Química Verde.	6
Tabla 2. Resultados para la oxidación de alcohol bencílico a benzaldehído en fase vapor. Catalizador = 0,2g; Alcohol Bencílico = 0,36 mmol/min; aire = 20 mL/min; Text es la temperatura fijada y Tbed es la temperatura observada para el lecho del catalizador.	20
Tabla 3. Resultados del catalizador de Zhang y Tang. Condiciones de reacción: Ciclohexeno, 0.02 mol; oxidante (O ₂) 1 atm.; catalizador, 0.0164 g (1 % del peso de ciclohexeno); acetonitrilo 15 mL, Temperatura 60 °C, iniciador (H ₂ O ₂) 5% mol basado en ciclohexeno, tiempo de reacción 12 h, a corrida en ausencia de iniciador.	21
Tabla 4. Resultados catalíticos para la oxidación aeróbica de ciclohexeno. Condiciones de Reacción: Ciclohexeno 50mmol, LaM(ODA) (M= CuI, CoII) (ODA= Oxidiacetato), Oxígeno 1 Bar continuo, 75 °C, 24 h.	22
Tabla 5. Oxidación de ciclohexeno. Condiciones de reacción: catalizador 0,11 mmol Cu; ciclohexeno 5 mL; 15 h. ^a TON = la cantidad molar de A + B + C + D, dividido por la cantidad molar de catalizador. ^b Selectividad = C/(A + B + C + D). ^c Cuatro equivalentes de 4-fenilpiridina. ^d Reciclo de Cu-MOF después de la entrada 1.	23
Tabla 6. Oxidación de Ciclohexeno con Catalizadores de cobre II. Condiciones de Reacción: ciclohexeno (2,06g), H ₂ O ₂ (2,83g), catalizador (0,01g), CH ₃ CN (3 mL), 70 °C, 6h. L1 = 4-(2-amino-etilimino)-pent-2-en-2-ol, L2 = (4-[2-(3-hidroxi-1-metil-but-2-enilideneamino)-etilimino]-pent-2-en-2-ol.	25
Tabla 7. Oxidación de Ciclohexeno con el catalizador de cobre II que contiene los ligandos 4-bromobenzoato/2,2'-dipiridilamina. Condiciones de reacción: ciclohexeno (9,3x10 ⁻⁴ mol), catalizador (0,1 mol%), TBHP (14,5 mmol), agua (10 mL), 70 °C, 2h.	26
Tabla 8. Condiciones de reacción utilizadas en el estudio de Presión de Oxígeno.	49
Tabla 9. Condiciones de reacción para el estudio de la Relación Sustrato/Catalizador.	49
Tabla 10. Condiciones de reacción para el estudio de Temperatura.	50
Tabla 11. Condiciones de reacción utilizadas para el estudio de reutilización de los catalizadores.	51
Tabla 12. Condiciones de reacción para el estudio de Quenching con Hidroquinona.	51

Tabla 13. Longitudes de enlace y ángulos seleccionados para $[\text{Cu}(\kappa^2\text{-P,N}(\text{-difenilfosfino)pirimidina-2-amina})_2\text{Cl}]_n$. Simetría i: x, -y - 3/2, z + 1/2.	56
Tabla 14. Turnover Number y Turnover Frequency para cada catalizador. Calculados para relación s/c= 3200, 5 bar O ₂ , 100 °C, 15 min.	61
Tabla 15. Resultados de análisis ICP-OES para determinar concentración de Cu en solución.	66
Tabla 16. Test de filtración en caliente para el complejo CuL ₃ Cl. La filtración se realizó a los 3 minutos de reacción, y posterior al filtrado, se completó la reacción a 15 minutos. Condiciones de reacción: relación s/c de 3200/1, 5 Bar de oxígeno, 100 °C.	68

Índice de Figuras

Figura	Página
Figura 1. Esquema de reacción para un proceso no catalítico y un proceso catalítico.	8
Figura 2. Reacción catalítica de hidrogenación de etileno. (1) Adsorción, (2) Reacción, (3) Desorción.	9
Figura 3. Ligando N ² ,N ⁶ -bis(difenilfosfino)piridin-2,6-diamina.	35
Figura 4. Ligando N-(difenilfosfino)piridin-2-amina.	37
Figura 5. Ligando N-(difenilfosfino)pirimidin-2-amina.	39
Figura 6. Complejo [Cu(N ² ,N ⁶ -bis(difenilfosfino)piridin-2,6-diamina)Cl].	41
Figura 7. Complejo [Cu(N-(difenilfosfino)piridin-2-amina) ₂ Cl].	43
Figura 8. Complejo [Cu(κ ² -P,N-(difenilfosfino)pirimidina-2-amina) ₂ Cl] _n .	45
Figura 9. Estructura Cristalográfica de CuCl. Cu: Rosado. Cl: Verde.	48
Figura 10. Vista de la estructura cristalina de [Cu(κ ² -P,N-(difenilfosfino)pirimidina-2-amina) ₂ Cl] _n a lo largo del plano [010] mostrando las cadenas covalentes unidimensionales a lo largo de c. Simetría i: x, 3/2 - y, 1/2 + z.	56

Índice de Esquemas

Esquema	Página
Esquema 1. Reacción catalítica de oxidación de metanol a formaldehído.	13
Esquema 2. Posibles productos de la reacción de oxidación de olefinas.	14
Esquema 3. Oxidación de Etileno catalizada por plata.	14
Esquema 4. Mecanismo de reacción del proceso Wacker.	16
Esquema 5. Mecanismo de epoxidación para la reacción de Prilezhaev, catalizada por un compuesto de Vanadio.	17
Esquema 6. Mecanismo de reacción para la Amidación de Haluros de Arilo.	19
Esquema 7. Mecanismo propuesto para la reducción electroquímica de CO ₂ .	19
Esquema 8. Síntesis de ligando N ² ,N ⁶ -bis(difenilfosfino)piridin-2,6-diamina.	34
Esquema 9. Síntesis de ligando N-(difenilfosfino)piridin-2-amina.	36
Esquema 10. Síntesis de ligando N-(difenilfosfino)pirimidin-2-amina.	38
Esquema 11. Síntesis del complejo [Cu(N ² ,N ⁶ -bis(difenilfosfino)piridin-2,6-diamina)Cl].	40
Esquema 12. Síntesis de [Cu(N-(difenilfosfino)piridin-2-amina) ₂ Cl].	42
Esquema 13. Síntesis de [Cu(κ ² -P,N-(difenilfosfino)pirimidina-2-amina) ₂ Cl] _n .	44
Esquema 14. Reacción de oxidación de ciclohexeno y productos obtenidos.	47
Esquema 15. Mecanismo de reacción para la oxidación de ciclohexeno catalizada por complejos de Cu (I). L _x = L1, L2 o L3.	78
Esquema 16. Mecanismo de reacción alternativo para la reacción de oxidación de ciclohexeno catalizada por complejos de Cu(I). L _x = L1, L2 o L3.	79

Índice de Gráficos

Gráfico	Página
Gráfico 1. Conversión dependiente del tiempo y la formación de los cuatro productos A-D catalizada por Cu-MOF. Condiciones de reacción: catalizador 50 mg, Ciclohexeno 5 mL, Globo de Oxígeno, 80 °C.	24
Gráfico 2. Porcentaje de Conversión vs Presión de Oxígeno. Relación sustrato/catalizador 3200/1, 100°C, 15 min.	57
Gráfico 3. Selectividades de la reacción de Oxidación de Ciclohexeno catalizada por el complejo CuL1Cl a presión variable. Relación Sustrato/Catalizador de 3200/1, 100°C, 15 minutos de reacción.	58
Gráfico 4. Selectividades de la reacción de Oxidación de Ciclohexeno catalizada por el complejo CuL2Cl a presión variable. Relación Sustrato/Catalizador de 3200/1, 100°C, 15 minutos de reacción.	58
Gráfico 5. Selectividades de la reacción de Oxidación de Ciclohexeno catalizada por el complejo CuL3Cl a presión variable. Relación Sustrato/Catalizador de 3200/1, 100°C, 15 minutos de reacción.	59
Gráfico 6. Conversión contra el aumento en la relación sustrato/catalizador para los 3 catalizadores. Condiciones de reacción: Ciclohexeno 2 mL, 5 Bar de Oxígeno, 100°C, 15 minutos.	60
Gráfico 7. Conversión contra Temperatura para todos los catalizadores. Relación s/c de 3200/1, 5 Bar de oxígeno, 15 minutos de reacción.	63
Gráfico 8. Variación de la conversión con el número de recargas de sustrato, cada recarga corresponde a 2 mL de sustrato adicional. Condiciones de reacción: Sustrato inicial 2 mL, relación sustrato catalizador 3200/1, Oxígeno 5 Bar, 100 °C, 15 min.	73
Gráfico 9. Reacción catalítica en presencia de un atrapador de radicales. Condiciones de reacción: Catalizador 4 mg; Ciclohexeno 2 mL; Hidroquinona 10% respecto al sustrato (0,2 g); Oxígeno 5 Bar; 100 °C; Tiempo 15 min.	76

Resumen

El objetivo del presente trabajo fue la síntesis y caracterización de complejos de cobre (I) y el estudio de la actividad catalítica de los compuestos sintetizados en la reacción de oxidación de ciclohexeno bajo atmosfera de oxígeno y en ausencia de solventes.

Para ello se sintetizaron los ligandos N²,N⁶-bis(difenilfosfino)piridin-2,6-diamina (L1), N-(difenilfosfino)piridin-2-amina (L2) y N-(difenilfosfino)pirimidin-2-amina (L3), los cuales fueron caracterizados por resonancia magnética nuclear de protones y fosforo (¹H-RMN y ³¹P-RMN). Estos ligandos fueron utilizados para sintetizar los complejos de cobre (I) [Cu(N²,N⁶-bis(difenilfosfino)piridin-2,6-diamina)Cl] (CuL1Cl), [Cu(N-(difenilfosfino)piridin-2-amina)₂]Cl (CuL2Cl) y [Cu(κ²-P,N-(difenilfosfino)pirimidina-2-amina)₂Cl]_n (CuL3Cl). Estos complejos fueron caracterizados mediante resonancia magnética nuclear de protones y fosforo (¹H-RMN y ³¹P-RMN), análisis elemental, y para el complejo CuL3Cl se obtuvieron cristales apropiados para difracción de rayos X. El estudio de rayos X muestra la formación de un polímero inorgánico que presenta una estructura de cadena alternada unidimensional.

Los complejos fueron estudiados como catalizadores en la reacción de oxidación de ciclohexeno, los cuales mostraron altas actividades utilizando bajas cargas de catalizador, lográndose conversiones cercanas al 80% en solo 15 min de reacción. Con la información obtenida se logró proponer un mecanismo de

reacción que transcurriría a través de la formación de especies radicalarias. Los catalizadores juegan un rol fundamental en la etapa inicial del ciclo catalítico, generando así la especie activa dentro del proceso catalítico.

Introducción

1. Introducción

Durante los últimos años nuestro planeta se ha visto inmerso en una crisis ambiental, la cual se define como los cambios en el entorno de una especie que desestabilizan su capacidad de supervivencia[1]. Muchos investigadores señalan que esta crisis es de origen antropogénico[2], es decir, es causada por el ser humano, y por lo cual la investigación en química ambiental se ha vuelto relevante en la mitigación de los efectos del desarrollo humano en el medio ambiente.

La química ambiental se enfoca en las consecuencias que tienen sobre la naturaleza los químicos contaminantes en suelos, agua y aire. Esta es una ciencia interdisciplinaria que incluye química atmosférica, química de suelos y aguas, así como también se soporta en la química analítica para la determinación de diversos contaminantes en las matrices anteriormente descritas[3]. Un contaminante es una especie, la cual se encuentra en niveles superiores a los esperados en la naturaleza o que no debería estar presente en absoluto[4]. Un contaminante puede ser una sustancia introducida al ambiente por actividad humana pero sin efectos adversos para dicho ambiente, también puede tener efectos dañinos o tóxicos que pueden mostrarse tanto instantáneamente como a lo largo del tiempo[5][6]. En respuesta a esta problemática es que la comunidad científica crea una nueva disciplina conocida como Química Verde.

La Química Verde o Química Sustentable es el área de la química y la ingeniería química que se focaliza en diseñar procesos y productos minimizando o

eliminando la producción o el uso de sustancias dañinas para el medio ambiente[7]. Esta disciplina emerge, a principios de la década de los 90, de una variedad de ideas ya existentes como la economía atómica y catálisis homogénea y heterogénea, en el contexto de aumentar la atención a los problemas de la contaminación química y disminución de recursos naturales. En Estados Unidos la *Environmental Protection Agency* (EPA) jugó un papel de vital importancia en la integración de la química verde como herramienta de prevención de contaminación. Por otra parte, en Inglaterra, investigadores de la Universidad de York junto con la Royal Society of Chemistry, lanzan el *Journal of Green Chemistry*, estableciendo la red de investigadores dedicados a la química verde[8][9].

Este journal propone como objetivo el diseño de procesos químicos más seguros y con una mayor eficiencia en el consumo de recursos, es así que en 1998 Paul Anastas, entonces director del Programa de Química Verde de la EPA, y John C. Warner, entonces parte de la corporación Polaroid, publicaron un set de principios que actúan como una guía para la práctica de la química verde[10]. Estos doce principios abarcan varias maneras en las que se pueden reducir los riesgos ambientales y a la salud en la producción de químicos, y también otorgan una directiva sobre las prioridades de investigación para avanzar en el desarrollo de la química verde. Los 12 principios de la Química Verde son[11]:

Nº	Principio	Definición
1	Prevención.	La prevención de residuos es mejor que limpiar residuos.
2	Economía atómica.	Todos los materiales 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 selectivos posibles para su propósito específico.
10	Diseño para la degradación.	Los productos que se dispersen en el ambiente deben ser diseñados para descomponerse rápidamente en productos inocuos.
11	Desarrollo de tecnologías analíticas para la monitorización en tiempo real.	La práctica exitosa de la química verde requiere técnicas de monitorización en tiempo real junto con procesos de control durante toda la reacción.
12	Minimización del 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.

Tabla 1. Los 12 Principios de la Química Verde.

Los puntos 2, 5, 6 y 9 son de particular interés para este trabajo, debido a que los procesos catalíticos engloban estos principios, permitiendo el desarrollo de procesos asociados a una química sustentable y más benigna con el medio ambiente.

Los procesos catalíticos afectan la velocidad de reacción, generalmente acelerándola, por medio de una especie llamada catalizador[12], el cual no es consumido en la reacción y, por lo tanto, una molécula de catalizador puede interactuar con muchas moléculas de reactantes, por lo cual se utilizan cantidades subestequiométricas de catalizador durante el proceso[13]. Además, los procesos catalíticos reducen el uso de sustancias químicas auxiliares para generar un producto, minimizando la generación de productos secundarios no deseados, lo cual se conoce como economía atómica.

El uso de catalizadores permite que, por la acción del catalizador, la reacción se lleve a cabo mediante un mecanismo de reacción distinto, lo que resulta en una reacción más rápida[14]. Además, permite que reacciones termodinámicamente imposibles sean realizables, debido a que proporciona un camino alternativo a los reactantes para transformarse en productos con una energía de activación menor al camino normal sin la presencia del catalizador (figura 1). Dentro del proceso catalítico, la molécula de catalizador reacciona con los sustratos formando un complejo activado, el cual dará paso a la formación del producto esperado y, además, regenera el catalizador.

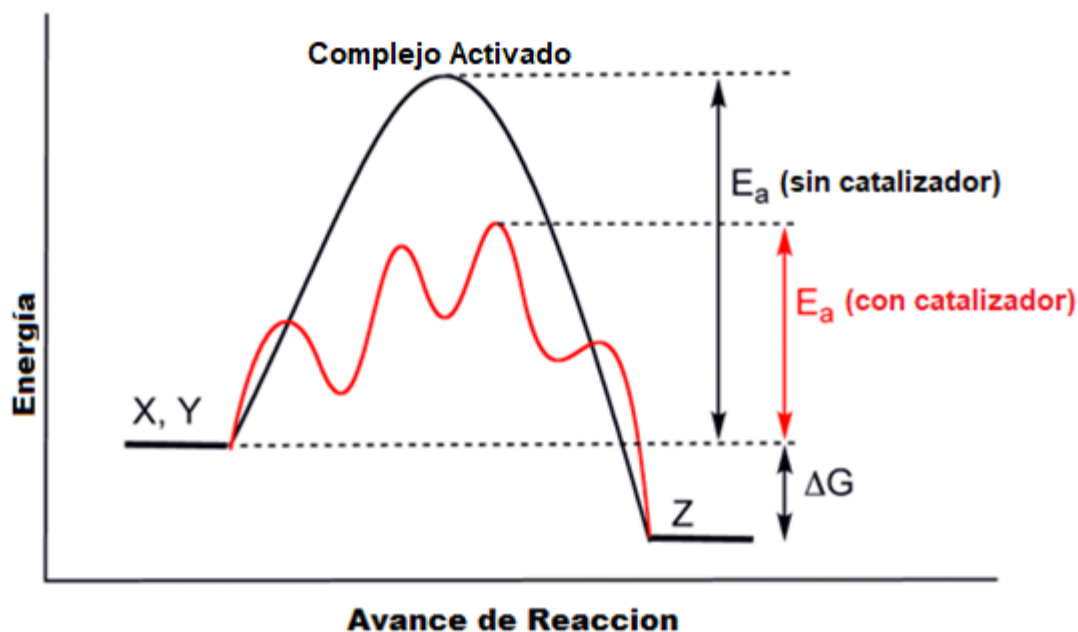


Figura 1. Esquema de reacción para un proceso no catalítico y un proceso catalítico.

Dependiendo del medio de reacción seleccionado, un catalizador puede mostrar distintos comportamientos que pueden englobarse en dos clasificaciones para estos: Catalizadores Homogéneos y Heterogéneos.

En los procesos catalíticos heterogéneos el catalizador se encuentra en una fase distinta a los reactivos[15][16]. Esto no solo incluye las mezclas del tipo sólido-líquido, líquido-gas o sólido-gas, sino también mezclas de líquidos no miscibles, o esencialmente, en cualquier tipo de sistema donde se encuentre una interface.

Los procesos catalíticos heterogéneos, por lo general, involucran un catalizador en estado sólido y reactivos en estado líquido o gaseoso[17]. Es por esto que existen diversos mecanismos para los ciclos catalíticos[18], aunque principalmente involucran la adsorción, reacción y desorción del sustrato (figura

2), la cual ocurre en la superficie del catalizador, por lo cual, la topografía de ésta se vuelve un parámetro de suma importancia para diseñar catalizadores con una cantidad de sitios activos apropiada.

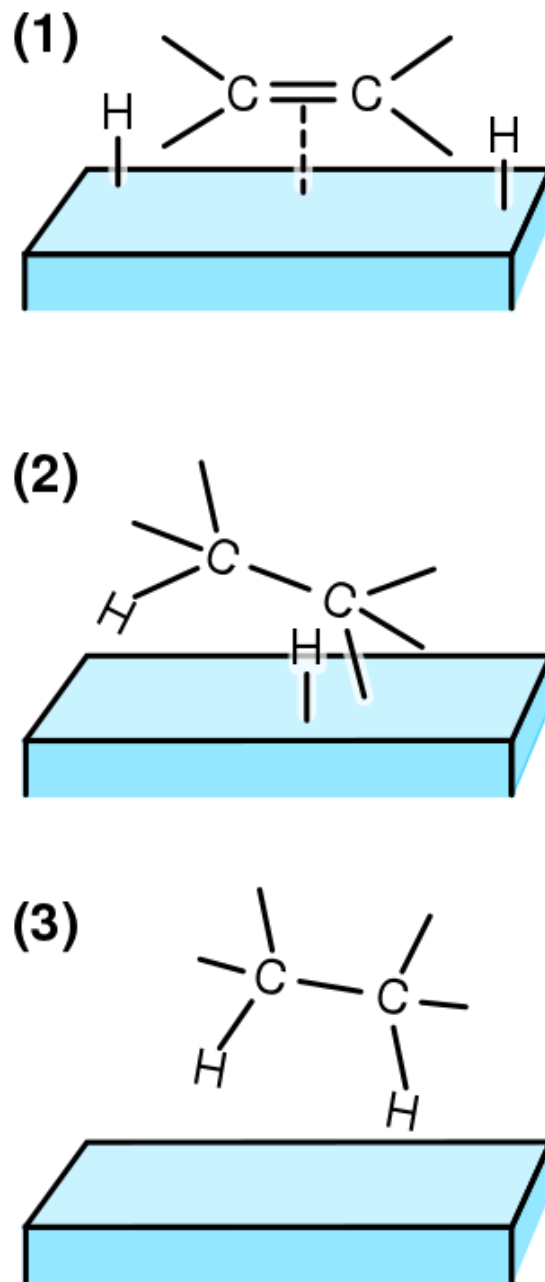


Figura 2. Reacción catalítica de hidrogenación de etileno. (1) Adsorción, (2) Reacción, (3) Desorción.

Una de las características más importantes de los catalizadores heterogéneos es la facilidad que presentan para ser separados del medio de reacción por simple filtración, haciendo su reciclaje muy fácil y, por ende, tienen una vida útil más alta que su contraparte homogénea[15]. Sin embargo, su selectividad catalítica no es tan alta como la de un catalizador homogéneo. Por otra parte, los sitios activos disponibles dependen directamente de la superficie de este o de su estructura cristalina, no todos los centros metálicos serán aptos como sitio activo. Esto se traduce a unos niveles de conversión más bajos y con peores selectividades. También los catalizadores heterogéneos requieren condiciones de reacción más drásticas que los catalizadores homogéneos, lo que significa que su eficiencia energética es más baja.

En cuanto a los catalizadores homogéneos, como la clasificación lo sugiere, son aquellos catalizadores que se encuentran en la misma fase que los reactantes. Esto incluye cualquier mezcla homogénea en la que pueda incluirse el catalizador, ya sean mezclas líquidas como una disolución, mezclas de sólidos homogéneas e incluso mezclas gaseosas[19].

Los principios teóricos de los catalizadores heterogéneos pueden ser aplicados para los catalizadores homogéneos también. Por lo que en el medio de reacción se encuentran los sitios activos que corresponden al átomo metálico disuelto, el cual interactúa con los sustratos formando un intermediario de reacción, el cual da lugar al producto y al catalizador regenerado[20].

Un catalizador homogéneo, en comparación con un heterogéneo, tiene una mayor selectividad catalítica y actividad por unidad de metal, debido a que toda la molécula actúa como catalizador individualmente. Además, permite tener un mayor control en la selectividad de los productos obtenidos con un diseño apropiado del catalizador, utilizando ligandos que permitan modular estas variables. Al estar en solución también permite llevar a cabo reacciones en condiciones mucho más suaves, de presión y temperatura, evitando así la descomposición de los sustratos o productos[21]. Sin embargo, como ya se mencionó, al estar disueltos en el medio de reacción, los catalizadores homogéneos, si bien son difíciles de recuperar y reutilizar, se usan en general en baja proporción, por lo cual su recuperación no es tan necesaria. Los catalizadores homogéneos se pueden descomponer si no se selecciona apropiadamente los ligandos que se coordinan al centro metálico, y es aquí donde este trabajo puede ofrecer interesantes aportes a la oxidación de olefinas. Los ligandos propuestos combinan átomos como fósforo y nitrógeno, cuyos efectos electrónicos donores pueden influir en la estabilidad del centro metálico del complejo obtenido. Además, los efectos estéricos generados por los ligandos pueden inducir una determinada selectividad en la reacción.

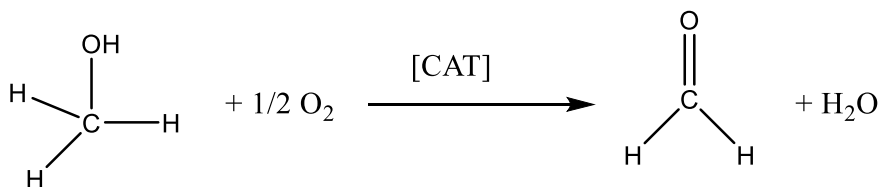
La química de coordinación y organometálica son buenos ejemplos de cómo los ligandos pueden aportar al diseño de catalizadores, ya que generalmente los ligandos mejoran la estabilidad relativa de un catalizador y permite mejorar la interacción con el sustrato.

Los ligandos son átomos o moléculas que se enlazan a un átomo metálico formando un complejo de coordinación. El enlace con el metal se forma mediante la donación de uno o más pares de electrones por parte de los ligandos que, por lo general, son bases de Lewis[22][23]. Los ligandos pueden ser tan simples como iones y llegar a ser muy complejos, como moléculas orgánicas. Las moléculas orgánicas son ampliamente utilizadas como ligandos debido a la versatilidad que puede conseguirse en su diseño[24]. La utilización de estos ligandos forma complejos llamados organometálicos.

Un compuesto organometálico es aquel que presenta en su estructura un átomo metálico enlazado a una molécula orgánica a través de un enlace M-C o M-P (ligando), por lo que este campo combina aspectos de la química inorgánica y orgánica[25,26]. Estos compuestos han sido utilizados exitosamente como catalizadores, ya que su fragmento orgánico permite el diseño de ligandos que mejoran los niveles de conversión obtenidos en la reacción, la selectividad hacia algún compuesto específico o, incluso, permitiendo la obtención de compuestos enantioméricamente puros[27-29]. Estos catalizadores son utilizados en una amplia gama de reacciones catalíticas que incluyen reacciones de hidrogenación, metoxycarbonilación, oxidación, etc[28-30].

Las reacciones catalíticas de oxidación se aplican principalmente en la oxidación de compuestos orgánicos, mediada por un oxidante y catalizada por metales de transición. Estas reacciones cobran mucha importancia en la industria ya que, a gran escala, permiten la remediación de contaminantes, generación de energía y

la producción de compuestos químicos de alto valor agregado[31]. Un ejemplo de ello es la reacción de oxidación de metanol a formaldehído, el cual es un compuesto con mayores aplicaciones químicas que el metanol, utilizando oxígeno del aire como oxidante (esquema 1).



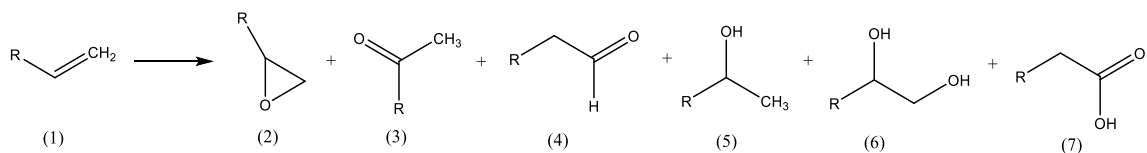
Esquema 1. Reacción catalítica de oxidación de metanol a formaldehído.

Esta reacción es sumamente lenta en ausencia de catalizadores. Los compuestos utilizados como catalizadores son óxidos metálicos o carboxílicos metálicos, los cuales mejoran significativamente la conversión y el tiempo de reacción[32][33].

Existen aplicaciones de oxidación catalítica para diversos sustratos, sin embargo, hay algunos que presentan mayor importancia por su versatilidad, ya que permiten la obtención de productos de alto valor agregado o con aplicaciones muy diversas en la industria química orgánica partiendo desde su uso como solventes hasta su utilización como intermediario en la obtención de medicamentos.

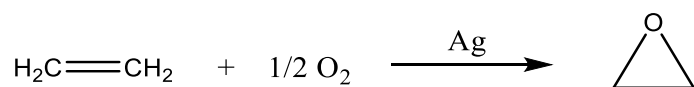
La oxidación de olefinas[34] es una reacción de suma importancia en la industria química, debido a que permite la formación de variados productos de interés,

como son: epóxidos, alcoholes, cetonas, dioles y, dependiendo si la olefina presenta enlaces del tipo α,β insaturados, es posible obtener productos de oxidación en la posición alílica, como se muestra en el esquema 2:



Esquema 2. Posibles productos de la reacción de oxidación de olefinas.

Es por ello que la reacción de oxidación de olefinas es motivo de estudio desde principios del siglo pasado. Por ejemplo, en 1914 se desarrolló el proceso de obtención de óxido de etileno usando clorhidrinas como intermediarios, el cual fue posteriormente patentado por “Baside Anillin-und Soda-Fabrik” (BASF). Años después, en 1931, es desarrollada la primera oxidación de etileno mediada por un catalizador metálico, plata específicamente (esquema 3)[35,36], y fue informado por T.E. Lefort, para posteriormente ser patentado en 1937, por la empresa “Union Carbide Corp” UCC para ser producido a gran escala.

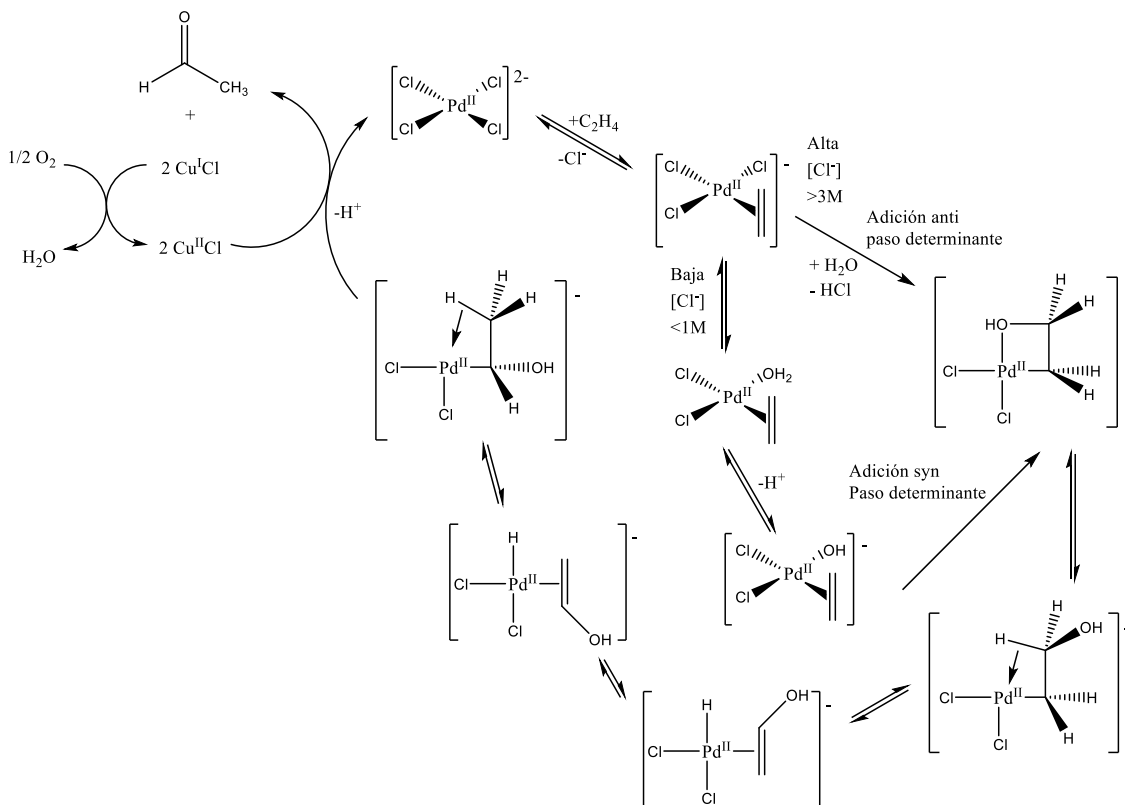


Esquema 3. Oxidación de Etileno catalizada por plata.

La reacción de oxidación de etileno se vuelve muy interesante, debido a la gran cantidad de intermediarios que pueden obtenerse de este proceso[37]. Por ejemplo, para la industria de los polímeros es posible obtener dioles, ácido

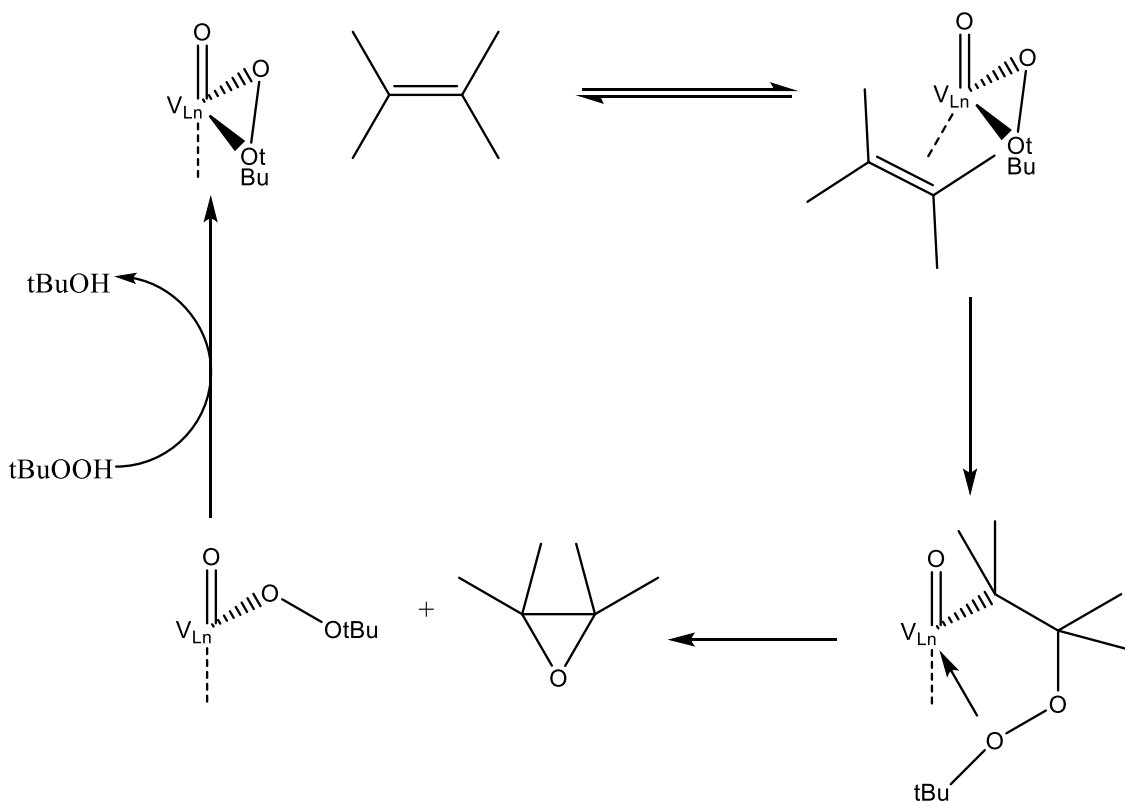
maléico, hidroxiaminas o glicoles. También es posible obtener dioxano por condensación, un solvente muy utilizado en síntesis orgánica. En general se hace posible la obtención de una gran variedad de funciones químicas a partir de la oxidación de este tipo de compuestos. Este último punto ha hecho que la investigación en este campo crezca mucho, ya que siempre se está buscando obtener estos productos de manera más eficiente, al menor costo, y con la menor generación de residuos posible.

Lefort y colaboradores, en 1931, propusieron soluciones a diversos problemas de síntesis de compuestos de interés en la industria química orgánica. En la década de los 60, Wilkinson y colaboradores desarrollaron el conocido catalizador que lleva su nombre [38,39] e impulsaron el desarrollo de la química organometálica, la cual permitió que los procesos catalíticos homogéneos sean una alternativa eficiente para muchos procesos químicos de escala industrial. Los investigadores de la época concentran su trabajo en la oxidación de olefinas, y debido a esto se generan trabajos donde se consigue llevar a cabo este proceso mediante el uso de catalizadores homogéneos, obteniéndose productos de oxidación con altas conversiones, elevadas selectividades y energéticamente eficientes, siendo uno de los más importantes el proceso Wacker, en el cual logra oxidar etileno a acetaldehído mediante un catalizador de Pt^{II} $K_2[PtCl_4]$ y $CuCl_2$ como co-catalizador (esquema 4)[40].



Esquema 4. Mecanismo de reacción del proceso Wacker[40].

Más tarde, en 1965 N. Indictor y W. Brill desarrollaron un proceso para oxidación de olefinas que utiliza peróxidos orgánicos como agentes oxidantes y complejos de Cr, V y Mo como catalizadores, conocido como la reacción de Prillezhaev[41] en la cual se aumenta la eficiencia del proceso al introducir un oxidante como el tBuOOH y reduce el número de pasos (esquema 5).



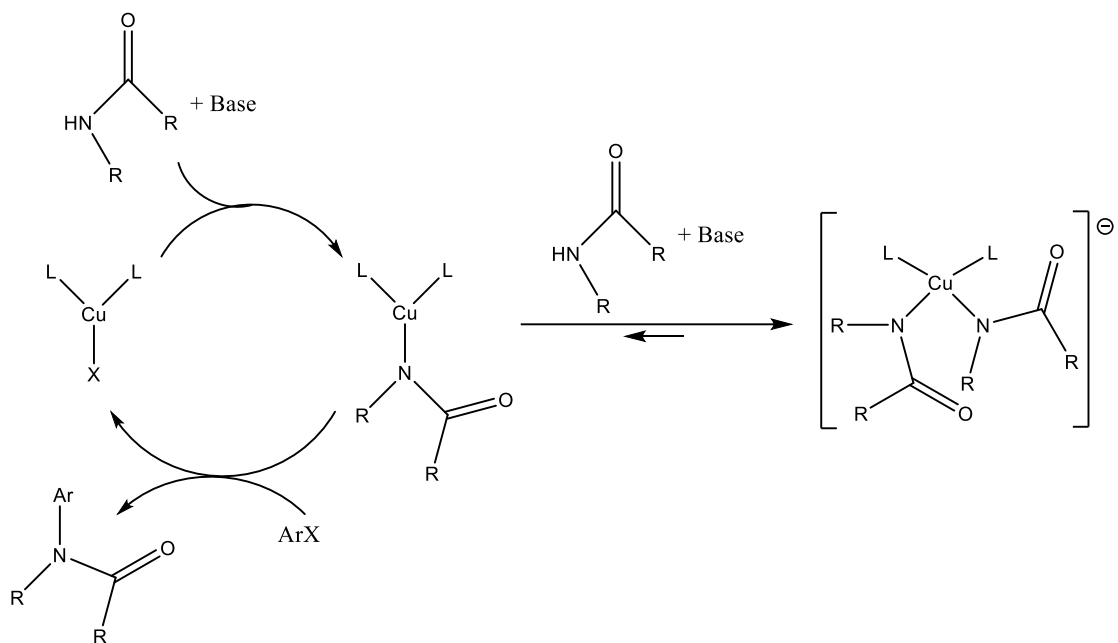
Esquema 5. Mecanismo de epoxidación para la reacción de Prilezhaev, catalizada por un compuesto de Vanadio[41].

Los catalizadores homogéneos presentan la ventaja de requerir condiciones de reacción más suaves de presión y temperatura, si lo comparamos con los procesos heterogéneos, por lo general la selectividad es mucho más elevada que los catalizadores heterogéneos y, además, permiten controlar fácilmente su diseño para obtener selectividades muy altas hacia los productos deseados con cantidades de catalizador también muy bajas. Sin embargo, para lograr este objetivo se utilizan catalizadores compuestos de metales de transición, los cuales, por lo general presentan un elevado costo, debido a su baja abundancia[42], difícil manejo, ya que muchos de estos son inestables y se oxidan con facilidad, y también es sabido además que estos metales presentan

altas toxicidades o son potenciales contaminantes[43]. Por estas razones es que la investigación se centra en la generación de catalizadores que no presenten esta problemática, utilizando metales menos costosos y más amigables ambientalmente tales como cobre, níquel o hierro.

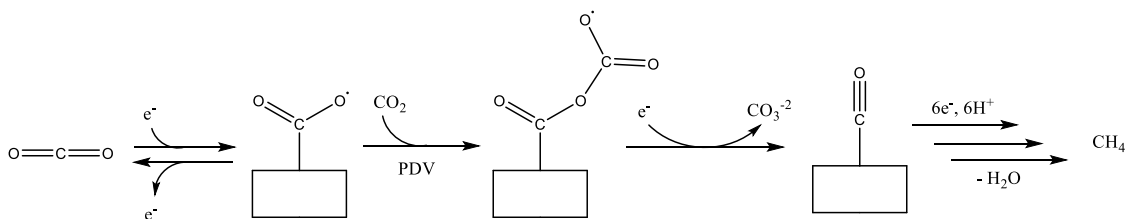
El cobre es un elemento interesante de aplicar a procesos catalíticos homogéneos, ya que es fácil de manipular, presenta una toxicidad mucho más baja que otros metales de transición[43] y, además, es uno de los metales con mayor abundancia en la tierra[42]. Se ha reportado que el cobre es activo en diversos procesos catalíticos, tales como hidrogenaciones, reacciones water-gas shift, acoplamientos, oxidación y otras, todos con resultados prometedores [43-45].

Klappars y colaboradores [44] reportó la reacción de amidación de haluros de arilo catalizada por cobre con ligandos tipo 1,2-diamina. La reacción es eficiente para Yoduros, Bromuros e incluso Cloruros de arilo obteniéndose conversiones de hasta el 98% (esquema 6).



Esquema 6. Mecanismo de reacción para la Amidación de Haluros de Arilo[44].

Manthiram y colaboradores[45] informaron el uso de un catalizador de nanopartículas de cobre soportadas en carbón vítreo para la reducción electroquímica de CO₂ a metano, lográndose un proceso más eficiente con rendimientos hasta cuatro veces mayores que las conseguidas con electrodos de láminas de cobre de alta pureza (esquema 7).



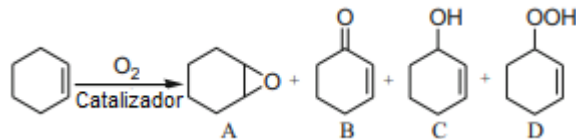
Esquema 7. Mecanismo propuesto para la reducción electroquímica de CO₂[45].

Della Pina y colaboradores[46] por su parte, informan la actividad de un catalizador bimetálico de oro-cobre soportado en sílica para la oxidación de Alcohol Bencílico a Benzaldehído en fase vapor, consiguiendo conversiones y selectividades del 100%. La tabla 2 resume sus resultados.

Catalizador	Cu/Au (p/p)	T _{ext} (°C)	T _{bed} (°C)	Conversión (%)	Selectividad (%)	Rendimiento (%)
1	0/1	280	326	75	98	74
2	1/0	290	327	51	78	40
3	4/1	270	317	89	94	84
4	3/2	270	319	91	92	84
5	1/1	270	304	73	98	72
6	1/4	260	313	98	>99	98

Tabla 2. Resultados para la oxidación de alcohol bencílico a benzaldehído en fase vapor. Catalizador = 0,2 g; Alcohol Bencílico = 0,36 mmol/min; aire = 20 mL/min; T_{ext} es la temperatura fijada y T_{bed} es la temperatura observada para el lecho del catalizador [46].

En el caso específico de la reacción de oxidación de ciclohexeno, también se han encontrado resultados prometedores utilizando catalizadores de cobre, como es el caso del trabajo presentado por Zhang y colaboradores [47] quienes utilizan un catalizador de cobre soportado sobre grafito expandido encontrando muy buenos resultados en oxidación de olefinas empleando condiciones moderadas, de reacción (tabla 3).



Catalizador	Conversión (%)	Selectividad (%)			
		A	B	C	D
1,97%Cu/FG	35,3	5,4	48,7	37,4	2,9
4,08%Cu/FG	41,7	5,3	48,8	35,5	3,7
10,87%Cu/FG	63,0	6,1	43,9	40,5	4,6
1,95%Cu/EG	99,6	8,0	56,2	30,6	3,3
4,29%Cu/EG	98,2	3,5	62,1	29,3	2,8
10,93%Cu/EG	99,1	3,8	65,5	24,6	3,2
1,95%Cu/EG ^a	39,1	31,2	26,9	28,2	6,5
Primer Reciclo	94,7	5,2	61,6	23,8	3,4
Segundo Reciclo	96,3	8,5	59,3	27,4	3,1

Tabla 3. Resultados del catalizador de Zhang y Tang. Condiciones de reacción: Cyclohexeno, 0.02 mol; oxidante (O₂) 1 atm.; catalizador, 0.0164 g (1 % del peso de cyclohexeno); acetonitrilo 15 mL, Temperatura 60 °C, iniciador (H₂O₂) 5% mol basado en cyclohexeno, tiempo de reacción 12 h, ^a corrida en ausencia de iniciador[47].

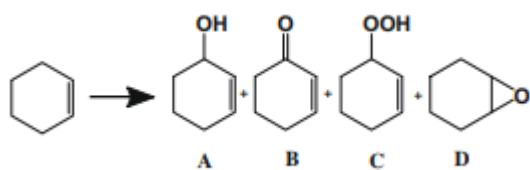
Este catalizador es muy activo en la reacción propuesta, sin embargo, no es selectivo a un producto en específico, obteniéndose una mezcla de los cuatro productos. Es por esta razón que se prefieren catalizadores que sean más selectivos, que no utilicen iniciadores para la reacción o, preferentemente, ambos. Catalizadores como el presentado por Santibáñez y colaboradores [48] solucionan el problema de la necesidad de utilizar un oxidante adicional al

proponer dos Metal-Organic Frameworks (MOFs) como catalizadores, uno de cobalto y uno de cobre, que son capaces de catalizar la reacción de oxidación de ciclohexeno sin la necesidad de solvente ni iniciador (tabla 4). Sin embargo, los tiempos de reacción son muy largos para obtener conversiones cercanas al 100%

Catalizador	Conversión (%)	Selectividad (%)		
		Oxido de ciclohexeno	2-ciclohexen-1-ol	2-ciclohexen-1-ona
LaCuODA	67	5	40	55
LaCoODA	85	0	25	75

Tabla 4. Resultados catalíticos para la oxidación aeróbica de ciclohexeno. Condiciones de Reacción: Ciclohexeno 50mmol, LaM(ODA) (M= CuII, CoII) (ODA= Oxidiacetato), Oxígeno 1 Bar continuo, 75 °C, 24 h[48].

Por su parte Jiang y colaboradores [49] proponen un MOFs con centros de cobre para la oxidación alílica de ciclohexeno con un tiempo de reacción de 15 h a 45 °C y presión atmosférica obteniendo conversiones moderadas. Los resultados se resumen en la tabla 5.



Catalizador	Temperatura (°C)	TON ^a	Rendimiento de productos (mmol)				Selectividad a C ^b (%)
			A	B	C	D	
Cu-MOF	45	22	0,07	0,14	2,12	0,05	89
Sin Catalizador	45	0	-	-	-	-	-
Cu(BF ₄) ₂ ·H ₂ O	45	0	-	-	-	-	-
Cu(BF ₄) ₂ ·H ₂ O + 4 ppy ^c	45	0	-	-	-	-	-
Cu-MOF	25	0	-	-	-	-	-
Cu-MOF	35	1,4	0,01	0,03	0,11	0	73
Cu-MOF	50	31	0,11	0,23	3,03	0,08	88
Cu-MOF ^d	45	21	0,07	0,13	2,05	0,04	90

Tabla 5. Oxidación de ciclohexeno. Condiciones de reacción: catalizador 0,11 mmol Cu; ciclohexeno 5 mL; 15 h. ^a TON = la cantidad molar de A + B + C + D, dividido por la cantidad molar de catalizador. ^b Selectividad = C/(A + B + C + D). ^cCuatro equivalentes de 4-fenilpiridina. ^d Reciclo de Cu-MOF después de la entrada 1[49].

Este catalizador no es muy activo, sin embargo, posee una alta selectividad al producto peróxido, siendo este catalizador de Jiang una buena base para la investigación con el objetivo de encontrar a un catalizador más activo, pero igual

de selectivo, lo cual, para un catalizador heterogéneo, sería interesante de encontrar.

Una mejoría en el rendimiento con una alta selectividad fue reportada por Fu y colaboradores [49]. Fu propone un MOF con centros de Cobre para la misma reacción de oxidación de ciclohexeno, esta vez consiguiendo una conversión del orden del 20% (gráfico 1), lo cual no es una conversión alta, pero sigue siendo una mejoría con respecto al trabajo presentado anteriormente.

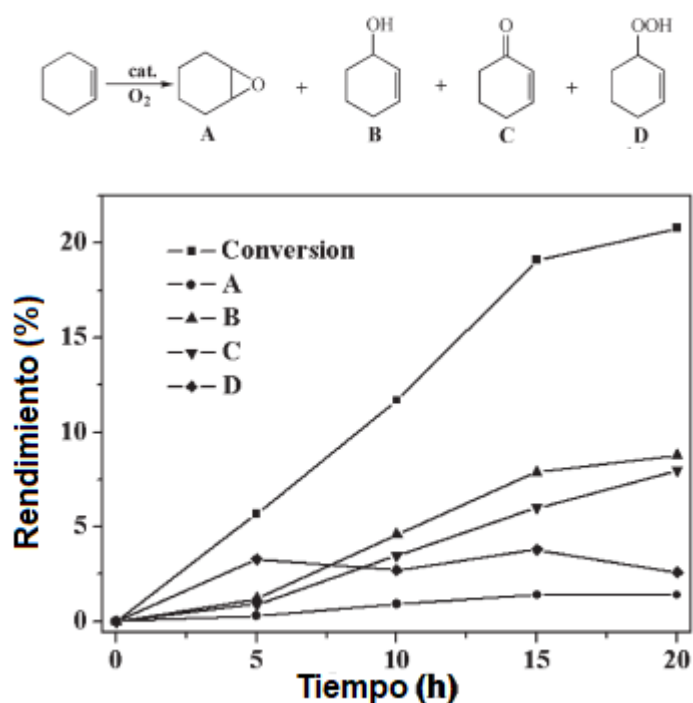


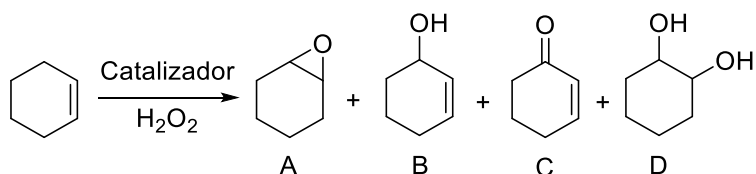
Gráfico 1. Conversión dependiente del tiempo y la formación de los cuatro productos A-D catalizada por Cu-MOF. Condiciones de reacción: catalizador 50 mg, Ciclohexeno 5 mL, Globo de Oxígeno, 80 °C[50].

La reacción sigue utilizando condiciones moderadas con la ventaja adicional de no utilizar un iniciador para la reacción, los cuales, por lo general son peróxidos, compuestos tóxicos y contaminantes. La selectividad es mixta para dos

productos, aunque con más altos grados de rendimiento a los ya vistos en otros trabajos.

En el caso particular de la Oxidación de Ciclohexeno en medio homogéneo, se encuentran ejemplos con resultados prometedores, encontrándose que el cobre es activo como catalizador también en reacciones del tipo homogéneo.

Titinchi y colaboradores reportan una serie de catalizadores de cobre (II) con bases de Schiff como ligandos capaces de catalizar la reacción de oxidación de ciclohexeno obteniendo conversiones del orden del 75% en 6 horas de reacción (tabla 6)[51].



Catalizador	Conversión (%)	Selectividad (%)				
		A	B	C	D	Otros
[CuCl(L ¹)]	77,1	29,3	45,5	10,2	1	13,9
[Cu(L ²)]	73,3	27,9	50,8	12,2	0,5	8,6

Tabla 6. Oxidación de Ciclohexeno con Catalizadores de cobre II. Condiciones de Reacción: ciclohexeno (2,06g), H₂O₂ (2,83g), catalizador (0,01g), CH₃CN (3 mL), 70 °C, 6h. L¹ = 4-(2-amino-etilimino)-pent-2-en-2-ol, L² = (4-[2-(3-hidroxi-1-metil-but-2-enilideneamino)-etilimino]-etilimino]-pent-2-en-2-ol[51].

Como se observa, los niveles de conversión son tan altos como en los compuestos del tipo heterogéneo, con la particularidad de utilizar temperaturas

más moderadas o bien, requerir tiempos de reacción menos extensos para obtener resultados similares.

Otro ejemplo es el presentado por Ünver y Kani, quienes reportan un catalizador de cobre (II) que porta los ligandos 4-bromobenzoato/2,2'-dipiridilamina[52]. Este trabajo se caracteriza por la particularidad de que la reacción se lleva a cabo en agua como solvente, lo cual es una excelente alternativa a la utilización de solventes orgánicos ambientalmente hablando. Este catalizador es activo obteniéndose un 100% de conversión al cabo de 2 horas (tabla 7). Sin embargo, la reacción utiliza tert-butilhidroperóxido (TBHP) como oxidante, el cual, si bien es altamente eficiente, su uso se asocia con un impacto ambiental negativo.

Sustrato	Productos, Conv. (%)	Conversión total (%)	TON/TOF (h ⁻¹)
Ciclohexeno	Ciclohexen-1-ona, 100	100	100/50

Tabla 7. Oxidación de Ciclohexeno con el catalizador de cobre II que contiene los ligandos 4-bromobenzoato/2,2'-dipiridilamina. Condiciones de reacción: ciclohexeno ($9,3 \times 10^{-4}$ mol), catalizador (0,1 mol%), TBHP (14,5 mmol), agua (10 mL), 70 °C, 2h[52].

Como puede verse en los ejemplos anteriores, el cobre resulta ser un metal sumamente versátil para ser aplicado en reacciones catalíticas, encontrándose una gran eficiencia, sobre todo, por las propiedades redox que presenta este metal, en procesos de oxidación tanto heterogéneos como homogéneos. Además, se encuentra que es un metal activo en la reacción de oxidación de

ciclohexeno que, aunque ha sido estudiada principalmente en fase heterogénea, ha generado resultados prometedores en condiciones medias incluso sin iniciadores ni solvente, por otra parte, las reacciones del tipo homogéneas también han producido resultados interesantes, aun dando cabida a mejoras como por ejemplo en el uso de oxidantes menos nocivos como por ejemplo oxígeno. Además, cabe destacar que, en el ámbito del diseño de los catalizadores, los ligandos del tipo PN y PNP no han sido estudiados para este tipo de reacciones, lo que abre un campo sumamente amplio en la investigación y desarrollo enfocado en la oxidación de ciclohexeno u olefinas.

Con estos antecedentes es que se propone la síntesis de una familia de compuestos de coordinación de cobre (I) con ligandos PN donantes y PNP donantes para ser utilizados como catalizadores homogéneos en la reacción de oxidación de ciclohexeno utilizando oxígeno como oxidante y sin solvente adicional, donde se espera que muestren un comportamiento eficiente como catalizador. Este tipo de catalizadores busca reducir los tiempos de reacción y mejorar la selectividad en relación a los catalizadores homogéneos y heterogéneos estudiados.

Hipótesis y Objetivos

2.1 Hipótesis

Ligandos del tipo PN y PNP coordinarán a un centro de Cobre (I) generando los respectivos compuestos de coordinación de cobre (I) con ligandos donores, los cuales serán catalizadores activos en la reacción de oxidación de ciclohexeno bajo atmosfera de oxígeno y en ausencia de solvente. Los ligandos fosforo-nitrógeno proporcionan al metal mayor solubilidad en medios de baja polaridad y mejorar la estabilidad del catalizador bajo las condiciones de reacción.

2.2 Objetivo General

Sintetizar una serie de ligandos tipo PN y PNP dados para formar sus respectivos compuestos de coordinación de cobre (I) que serán usados como catalizadores homogéneos en la reacción de oxidación de ciclohexeno.

2.3 Objetivos Particulares

- Sintetizar y caracterizar los ligandos N^2, N^6 -bis(difenilfosfino)piridin-2,6-diamina, N-(difenilfosfino)piridin-2-amina y N-(difenilfosfino)pirimidin-2-amina.
- Sintetizar y caracterizar los catalizadores $[Cu(N^2, N^6\text{-bis(difenilfosfino)piridin-2,6-diamina})Cl]$, $[Cu(N\text{-}(difenilfosfino)piridin-2-amina)_2]Cl$ y $[Cu(\kappa^2\text{-P, N-(difenilfosfino)pirimidina-2-amina})_2Cl]_n$.

- Caracterizar los compuestos mediante ^1H -RMN, ^{31}P -RMN, Análisis Elemental y DRX.
- Estudiar la reacción de oxidación de ciclohexeno, catalizada por compuestos de Cu(I) que contienen ligandos fosforo-nitrógeno.
- Optimizar las condiciones de reacción.
- Cuantificar los productos de la reacción mediante cromatografía gaseosa.
- Proponer en base a la información experimental un probable mecanismo de la reacción catalizada.

Materiales y Métodos

3.1 Materiales.

3.1.1 Solventes y Reactivos

Todos los reactivos utilizados para la síntesis de los compuestos presentados en esta tesis fueron adquiridos desde Sigma-Aldrich o MERCK S.A. Los gases utilizados fueron obtenidos de Linde Gas Chile.

3.1.2 Equipamiento

Las síntesis presentadas en este trabajo fueron realizadas utilizando la técnica Schlenk, la cual provee una atmosfera inerte utilizando nitrógeno gaseoso y bomba de vacío.

La caracterización de los compuestos sintetizados fue realizada mediante las técnicas de resonancia magnética nuclear de protones y fosforo (^1H -RMN y ^{31}P -RMN), usando un Espectrómetro Bruker Avance 300 MHz perteneciente a la Universidad de Chile y un Espectrómetro Bruker Ultrashield 400 MHz perteneciente a la Pontificia Universidad Católica de Chile. Los espectros obtenidos fueron analizados utilizando el Software MestRe Nova 6.02. El análisis elemental de los compuestos de obtenido en la Universidad de Barcelona.

La estructura cristalina del compuesto $[\text{Cu}(\kappa^2\text{-P,N}(\text{-difenilfosfino)pirimidina-2\text{-amina})_2\text{Cl}]_n$ fue resuelta en la Universidad Andrés Bello con un difractómetro SMART-APEX II CCD. La reducción de datos fue hecha con SAINT (Bruker. SAINT-Plus, v.6.22; Bruker AXS Inc.: Madison, WI, USA, 200.). Corrección de absorción empírica fue aplicada con SADAB (Bruker. SADABS, v2.05; Bruker AXS Inc.: Madison, WI, USA, 2000). La estructura fue resuelta por métodos directos y completada usando síntesis de Fourier, mientras que el refinamiento fue hecho usando la técnica de los términos cuadrados usando SHELXL (Sheldrick, G. M. Crystal Structure Refinement with SHELXL. Acta Crystallogr. Sect. C: Struct. Chem. 2015, 71(1), 3-8).

Las reacciones catalíticas fueron realizadas en reactores de vidrio de 25mL acoplados un manómetro de baja presión en atmosfera de Oxígeno.

Los resultados de dichas reacciones fueron obtenidos en un Cromatógrafo de gases Hewlett Packard 5890 GC, equipado con un detector de ionización por llama (FID), una columna capilar Carbowax 20M (25 m x 0,2 mm x 0,2 μm), usando nitrógeno como gas de arrastre.

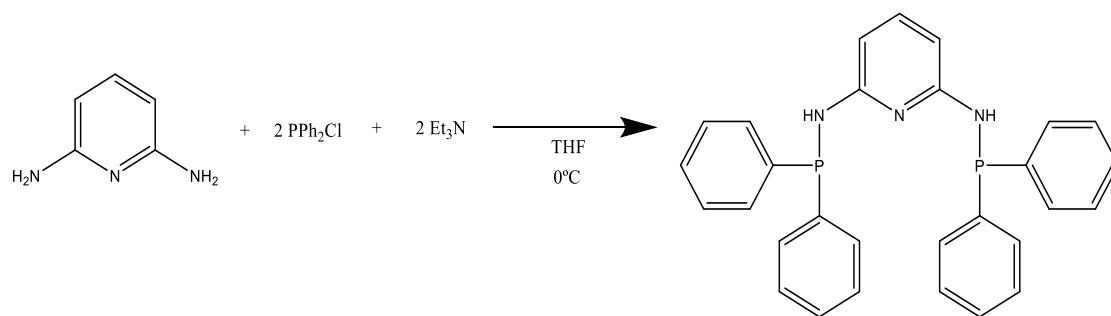
La determinación de Cu en solución fue realizada mediante la técnica ICP-OES (espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente) en un equipo Perkin Elmer OPTIMA 2000 DV en la Facultad de Química y Biología de la Universidad de Santiago de Chile.

3.2 Métodos

3.2.1 Síntesis de Ligandos

Todos los ligandos fueron sintetizados de acuerdo a los protocolos descritos en la literatura [53][54], utilizando la técnica Schlenk. Todos los ligandos fueron caracterizados mediante técnicas de resonancia magnética nuclear de protones (^1H -RMN) y fósforo (^{31}P -RMN). Las estructuras y sus metodologías de síntesis se muestran a continuación:

3.2.1.1 Síntesis de N^2, N^6 -bis(difenilfosfino)piridin-2,6-diamina (L1)



Esquema 8. Síntesis de ligando N^2, N^6 -bis(difenilfosfino)piridin-2,6-diamina.

Se agregó 1g de 2,6-diamino piridina (9,16 mmol) en un tubo Schlenk y fue disuelto en 10mL de tetrahidrofurano (THF) anhidro bajo atmosfera de nitrógeno y agitación constante. Seguido, se agregaron 2,6mL de Trietilamina (18,3 mmol) gota a gota. Una vez terminada la adición de la trietilamina, la solución fue enfriada a 0°C . Desde una jeringa fueron agregados a la mezcla 3,37mL de

Clorodifenilfosfina (18,3 mmol) en porciones de 10 gotas cada diez minutos. Se observó la formación de un precipitado correspondiente a clorhidrato de trietilamina. Al finalizar la adición de la clorodifenilfosfina la mezcla fue mantenida con agitación durante 24 horas.

Finalizado dicho tiempo, la sal de amonio fue separada por filtración con cánula y el solvente fue extraído al vacío. El aceite formado fue disuelto en la mínima cantidad de THF y el compuesto precipitado utilizando dietileter, obteniéndose 2,75 g de un polvo blanco con un 63% de rendimiento. $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3) δ 5,1 (A, d, 2H). δ 5,98(B, dd ($J_1= 7,9$ Hz; $J_2= 1,5$ Hz), 2H). δ 7,2–7,5 (C y aromáticos, m, 21H). $^{31}\text{P-RMN}$ (CDCl_3) δ 25,8 (s, 2P). AE: Teórico C 72,95%, H 5,29%, N 8,8%. Experimental (promedio de dos mediciones) C 72,54%, H 5,26%, N 8,7%.

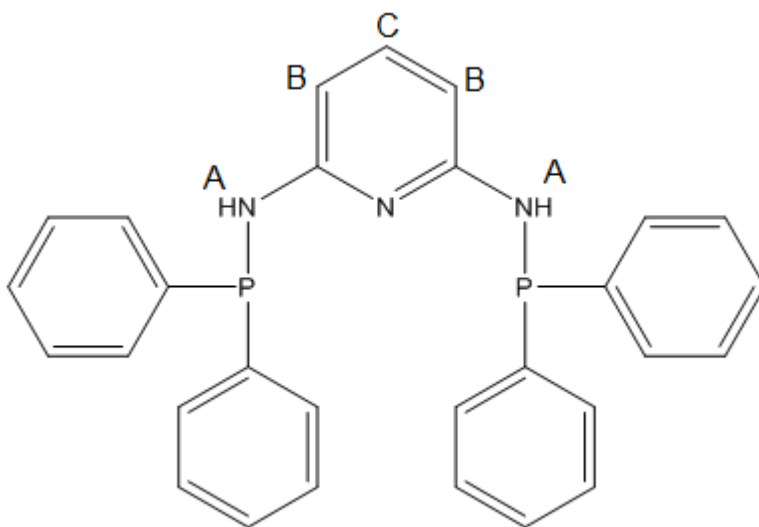
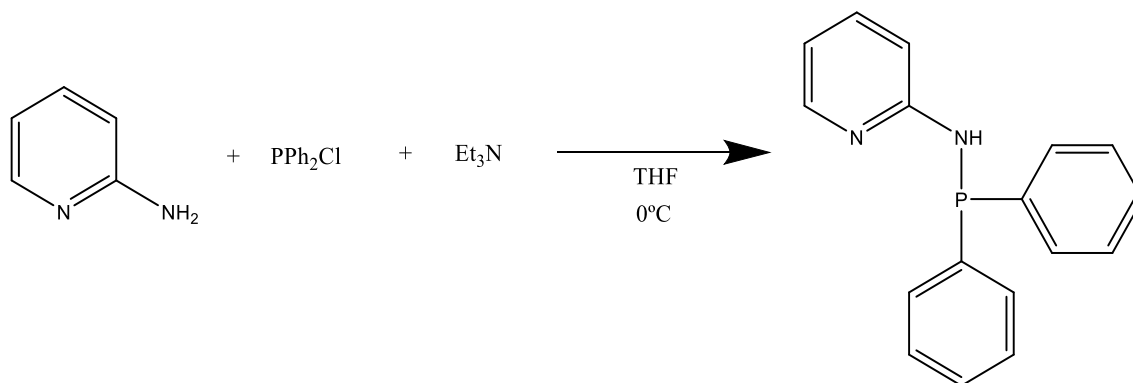


Figura 3. Ligando N^2, N^6 -bis(difenilfosfino)piridin-2,6-diamina.

3.2.1.2 Síntesis de N-(difenilfosfino)piridin-2-amina (L2)



Esquema 9. Síntesis de ligando N-(difenilfosfino)piridin-2-amina.

Se agregó 1g de 2-amino piridina (10,6 mmol) en un tubo Schlenk y fue disuelto en 10mL de tetrahidrofurano (THF) anhidro bajo atmosfera de nitrógeno y agitación constante. Seguido, se agregaron 1,5mL de Trietilamina (10,6 mmol) gota a gota. Una vez terminada la adición de la trietilamina, la solución fue enfriada a 0°C. Desde una jeringa fueron agregados a la mezcla 1,95mL de Clorodifenilfosfina (10,6 mmol) en porciones de 10 gotas cada diez minutos. Se observó la formación de un precipitado correspondiente a clorhidrato de trietilamina. Al finalizar la adición de la clorodifenilfosfina la mezcla fue mantenida con agitación durante 24 horas.

Finalizado dicho tiempo, la sal de amonio fue separada por filtración con cánula y el solvente fue extraído al vacío. El aceite formado fue disuelto en la mínima cantidad de THF y el compuesto precipitado utilizando dietileter, obteniéndose 2,5 g de un polvo blanco con un 85% de rendimiento. ¹H-RMN (CDCl₃) δ5,21(A,

s, 1H). δ 6,89(B, dd ($J_1=7,5$ Hz; $J_2=1,4$ Hz), 1H). δ 6,57(C, td ($J_1=7,5$ Hz; $J_2=1,4$ Hz), 1H). δ 7,2-7,4 (D y aromáticos, m, 11H). δ 7,9 (E, dd ($J_1=7,5$ Hz; $J_2=1,4$ Hz), 1H). ^{31}P -RMN (CDCl_3) δ 25,9 (s, 1P). AE: Teórico C 73,37%, H 5,43%, N 10,07%. Experimental (promedio de dos mediciones) C 73,33%, H 5,43%, N 10,03%.

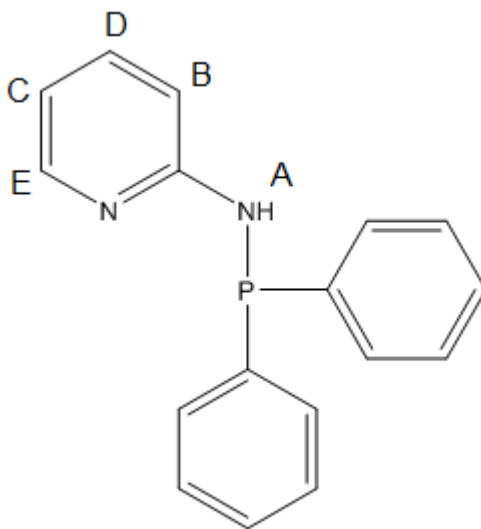
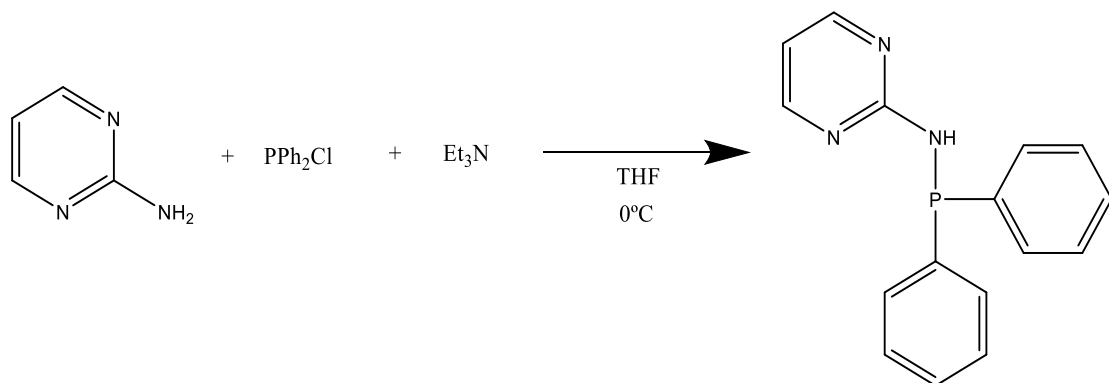


Figura 4. Ligando N-(difenilfosfino)piridin-2-amina.

3.2.1.3 Síntesis de N-(difenilfosfino)pirimidin-2-amina (L3)



Esquema 10. Síntesis de ligando N-(difenilfosfino)pirimidin-2-amina.

Se agregó 1g de 2-amino pirimidina (10,5 mmol) en un tubo Schlenk y fue disuelto en 10mL de tetrahidrofurano (THF) anhidro bajo atmosfera de nitrógeno y agitación constante. Seguido, se agregaron 1,45mL de Trietilamina (10,5 mmol) gota a gota. Una vez terminada la adición de la trietilamina, la solución fue enfriada a 0°C. Desde una jeringa fueron agregados a la mezcla 1,9mL de Clorodifenilfosfina (10,5 mmol) en porciones de 10 gotas cada diez minutos. Se observó la formación de un precipitado correspondiente a clorhidrato de trietilamina. Al finalizar la adición de la clorodifenilfosfina la mezcla fue mantenida con agitación durante 24 horas.

Finalizado dicho tiempo, la sal de amonio fue separada por filtración con cánula y el solvente fue extraído al vacío. El aceite formado fue disuelto en la mínima cantidad de THF y el compuesto precipitado utilizando dietileter, obteniéndose 2,11 g de un polvo blanco con un 72% de rendimiento. ¹H-RMN δ5,75 (A, d, 1H).

δ 6,62 (B, t (J= 4,8 Hz), 1H). δ 7,15-7,5 (aromáticos, m, 10H). δ 8,27 (C, d, 2H). ^{31}P -RMN δ 25,8 (s, 1P). AE: Teórico C 68,81%, H 5,05%, N 15,05%. Experimental (promedio de dos mediciones) C 68,92%, H 5,12%, N 14,16%.

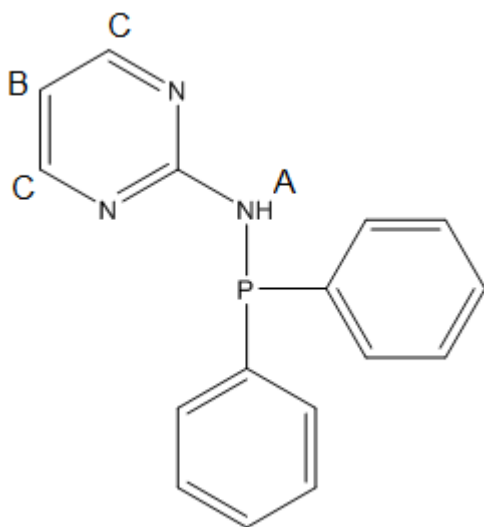
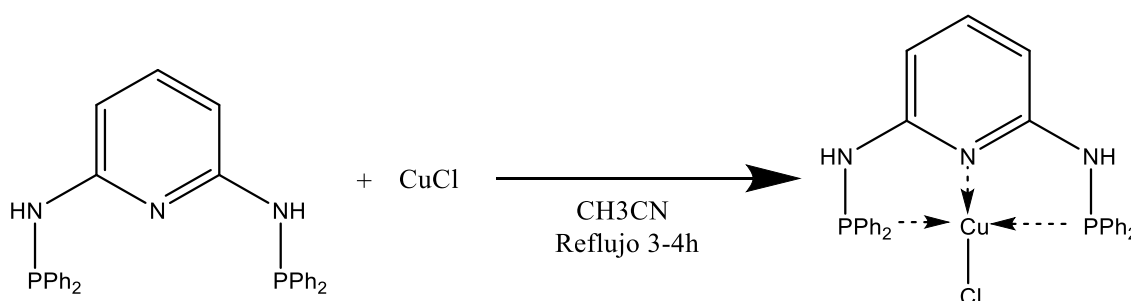


Figura 5. Ligando N-(difenilfosfino)pirimidin-2-amina.

3.2.2 Síntesis de Complejos de Cobre (I)

Todos los complejos de cobre (I) fueron sintetizados mediante el mismo protocolo de síntesis. Todos los complejos fueron caracterizados mediante técnicas de resonancia magnética nuclear de protones (^1H -RMN) y fósforo (^{31}P -RMN), además de análisis elemental para los complejos CuL1Cl y CuL3Cl. Las estructuras y sus metodologías de síntesis se muestran a continuación:

3.2.2.1 Síntesis de $[\text{Cu}(\text{N}^2, \text{N}^6\text{-bis}(\text{difenilfosfino})\text{piridin-2,6-diamina})\text{Cl}]$ (CuL1Cl)



Esquema 11. Síntesis del complejo $[\text{Cu}(\text{N}^2, \text{N}^6\text{-bis}(\text{difenilfosfino})\text{piridin-2,6-diamina})\text{Cl}]$.

En un tubo Schlenk se agregaron 0,1g de CuCl (1,01 mmol) y 0,48g de L1 sobre 15mL de Acetonitrilo anhidro, con agitación constante bajo atmósfera de nitrógeno. La mezcla se calentó a reflujo durante 3-4 horas dando tiempo a que la reacción se completara. Durante este tiempo se debe observar la formación de un precipitado blanco correspondiente al complejo.

Luego del tiempo de reacción el precipitado fue filtrado, lavado con pequeñas porciones de Acetonitrilo anhidro, secado al vacío obteniéndose 0,46 g con un 80% de rendimiento. $^1\text{H-RMN}$ (CD_3CN) δ 1,76 (A, s, 2H). δ 5,98 (B, dd ($J_1= 7,9$ Hz; $J_2= 1,5$ Hz), 2H). δ 7,2 – 7,5 (C y aromáticos, m, 11H). $^{31}\text{P-RMN}$ (CD_3CN) δ 55 (s, 2P). AE: Teórico C 60,42%, H 4,37%, N 7,29%. Experimental (promedio de dos mediciones) C 59,57%, H 4,33%, N 7,21%.

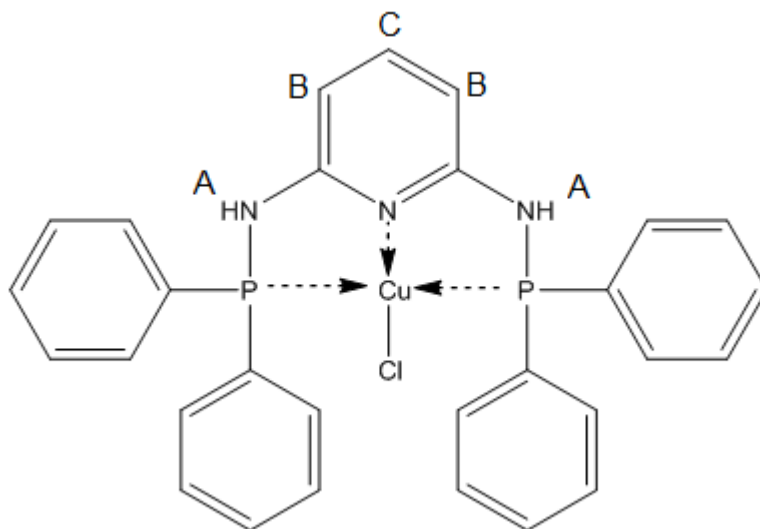
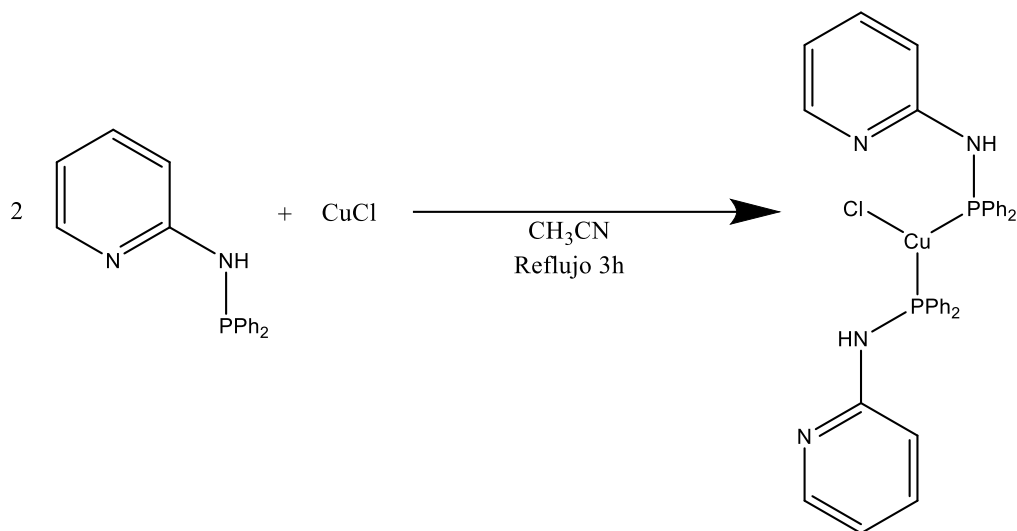


Figura 6. Complejo [Cu(N²,N⁶-bis(difenilfosfino)piridin-2,6-diamina)Cl].

3.2.2.2 Síntesis de [Cu(N-(difenilfosfino)piridin-2-amina)₂Cl] (CuL₂Cl)



Esquema 12. Síntesis de [Cu(N-(difenilfosfino)piridin-2-amina)₂Cl].

En un tubo Schlenk se agregan 0,1g de CuCl (1,01 mmol) y 0,56 de L2 sobre 15mL de Acetonitrilo anhidro, con agitación constante bajo atmosfera de nitrógeno. La mezcla se calentó a reflujo durante 3-4 horas dando tiempo a que la reacción se completara. Durante este tiempo se debe observar la formación de un precipitado blanco correspondiente al complejo.

Luego del tiempo de reacción el precipitado fue filtrado, lavado con pequeñas porciones de Acetonitrilo anhidro, secado al vacío obteniéndose 0,45 g con un 68% de rendimiento. ¹H-RMN (CD₃CN) δ4,55 (A, s, 1H). δ6,89 (B, dd (J₁= 7,5 Hz; J₂= 1,4 Hz), 1H). δ6,57 (C, td (J₁=7,5 Hz; J₂= 1,4 Hz), 1H). δ6,9-7,4 (D y aromáticos, m, 11H). δ7,8 (E, dd (J₁= 7,5 Hz; J₂= 1,4 Hz), 1H). ³¹P-RMN (CD₃CN) δ62(s, 2P).

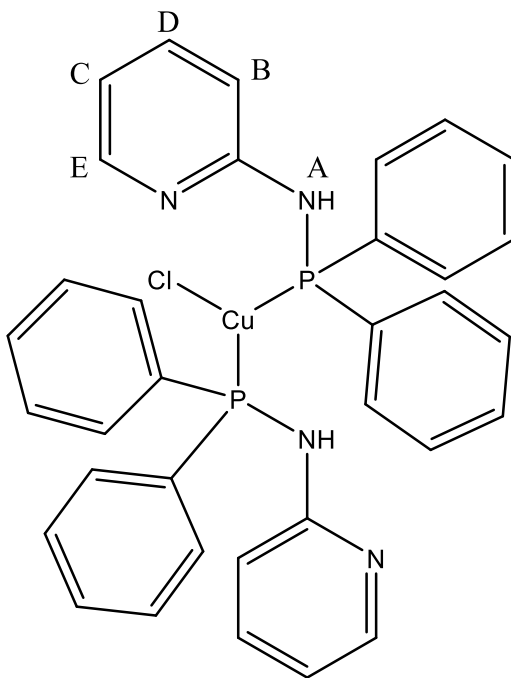
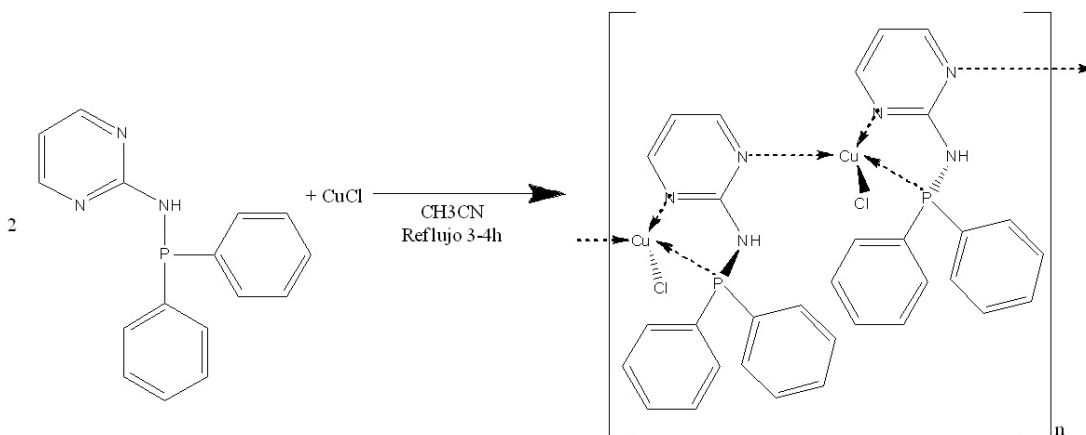


Figura 7. Complejo $[\text{Cu}(\text{N}(\text{difenilfosfino})\text{piridin-2-amina})_2\text{Cl}]$.

3.2.2.3 Síntesis de $[\text{Cu}(\kappa^2\text{-P,N}(\text{-difenilfosfino)pirimidina-2-amina})_2\text{Cl}]_n$

(CuL3Cl)



Esquema 13. Síntesis de $[\text{Cu}(\kappa^2\text{-P,N}(\text{-difenilfosfino)pirimidina-2-amina})_2\text{Cl}]_n$.

En un tubo Schlenk se agregan 0,1g de CuCl (1,01 mmol) y 0,56 de L3 sobre 15mL de Acetonitrilo anhidro, con agitación constante bajo atmosfera de nitrógeno. La mezcla se calentó a reflujo durante 3-4 horas para dando tiempo a la reacción se completara. Durante este tiempo se debe observar la formación de un precipitado amarillo verdoso correspondiente al complejo.

Luego del tiempo de reacción el precipitado fue filtrado, lavado con pequeñas porciones de Acetonitrilo anhidro, secado al vacío obteniéndose 0,4 g con un 60% de rendimiento. $^1\text{H-RMN}$ (CD_3CN) δ 2,10 (A, s, 1H). δ 6,62 (B, t (J= 4,8 Hz), 1H). δ 7,15-7,5 (Aromáticos, m, 10H). δ 8,27 (C, d, 2H). $^{31}\text{P-RMN}$ (CD_3CN) δ 30 (s, 1P). AE: Teórico C 61,58%, H 4,84%, N 13,47%. Experimental (promedio de dos mediciones) C 58,59%, H 4,28%, N 12,83%.

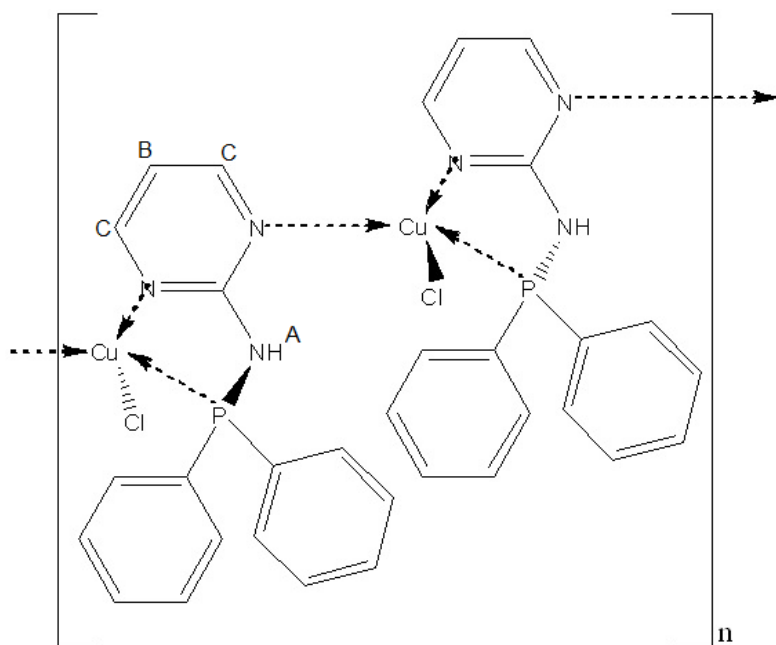


Figura 8. Complejo $[Cu(\kappa^2\text{-P,N-(difenilfosfino)pirimidina-2-amina)}_2Cl]_n$.

3.2.3 Estudios Catalíticos

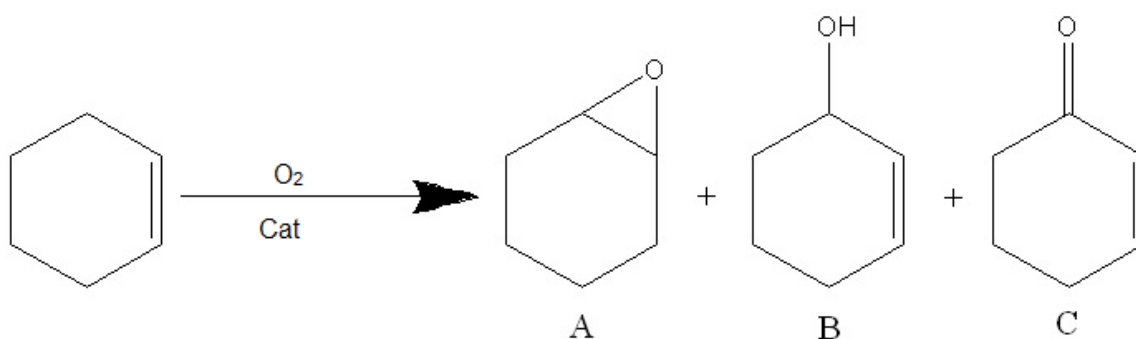
Las reacciones catalíticas se realizaron en un reactor de vidrio, en el cual se agregaron las cantidades requeridas de catalizador y sustrato para el experimento a realizar según se indica en las secciones 3.2.3.2 a 3.2.3.6. El reactor es acoplado a un manómetro utilizando un o-ring para sellar la unión y una pinza para mantener ajustada dicha unión. El manómetro se conecta a un cilindro de oxígeno con regulador para fijar la presión de oxígeno del sistema. La temperatura es regulada con un baño de silicona previamente calentado a la temperatura del experimento. El tiempo se comienza a contar cuando el reactor entra en contacto con el baño de silicona previamente calentado.

Una vez terminado el tiempo de experimento, se cierra el paso de oxígeno y se retira el reactor del baño de silicona para dejar enfriar a temperatura ambiente durante 15 minutos, para luego transferir a un vial desde el cual se tomará la muestra a cuantificar mediante cromatografía gaseosa.

3.2.3.1 Reacción Catalítica en ausencia de solventes orgánicos.

Se realizó un estudio preliminar de la reacción de oxidación de ciclohexeno bajo las siguientes condiciones de reacción: relación sustrato/catalizador 800/1, Oxígeno 5 bar, 100 °C y 24h con el fin de determinar si los complejos sintetizados eran activos en la reacción propuesta.

Una vez completado el tiempo de reacción, los productos obtenidos son los señalados en el esquema 14, que corresponden a óxido de ciclohexeno (A), 2-ciclohexenol (B) y 2-ciclohexenona (C). Adicionalmente se estableció que el tiempo de reacción necesario para obtener la máxima conversión era mucho menor al utilizado en el ensayo preliminar, obteniéndose la conversión máxima en tan solo 15 minutos de reacción.



Esquema 14. Reacción de oxidación de ciclohexeno y productos obtenidos.

Además, se realizó un experimento preliminar para determinar el nivel de conversión basal en ausencia de catalizador. El resultado de este experimento indica que la conversión es casi nula en ausencia de catalizador y, por lo tanto, se considera despreciable. Estos resultados son también concordantes con otros experimentos encontrados en la literatura[55-57]. De la misma manera, el compuesto CuCl, que es el precursor de los catalizadores, no es activo a la reacción de oxidación de ciclohexeno y, por lo tanto, no presenta conversión alguna. Esto se atribuye al alto grado de empaque de su estructura cristalina (figura 9) la cual, y considerando que el CuCl no es soluble en el ciclohexeno, no deja sitios activos disponibles para interactuar con los sustratos.

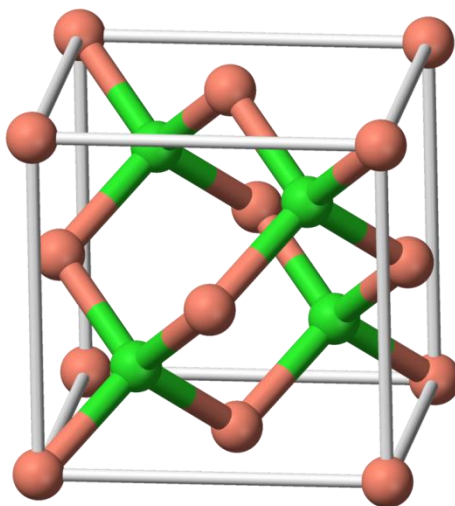


Figura 9. Estructura Cristalográfica de CuCl. Cu: Rosado. Cl: Verde.

Es por esto que cualquier tipo de actividad reportado en este trabajo se le atribuye netamente a la actividad de los complejos presentados.

3.2.3.2 Estudio de Presión de Oxígeno

El estudio de Presión de Oxígeno se realizó variando la presión dentro del sistema de reacción desde 0 a 5 Bar de Oxígeno.

Las condiciones de presión, relación sustrato/catalizador (s/c), temperatura y tiempo, utilizadas con todos los catalizadores, son resumidas en la tabla 8:

Presión (bar de O ₂)	0 a 5
Relación sustrato/catalizador	3200/1
Temperatura (°C)	100
Tiempo (min)	15

Tabla 8. Condiciones de reacción utilizadas en el estudio de Presión de Oxígeno.

3.2.3.3 Estudio de Relación Sustrato/Catalizador

El estudio de relación Sustrato/Catalizador se realizó variando dicho parámetro desde 200/1 a 3200/1.

Las condiciones de presión, relación sustrato/catalizador (s/c), temperatura y tiempo, utilizadas con todos los catalizadores, son resumidas en la tabla 9:

Presión (bar de O ₂)	5
Relación sustrato/catalizador	200/1 a 3200/1
Temperatura (°C)	100
Tiempo (min)	15

Tabla 9. Condiciones de reacción para el estudio de la Relación Sustrato/Catalizador.

3.2.3.4 Estudio de temperatura

El estudio de temperatura se realizó variando la temperatura de reacción de 40°C a 120°C en intervalos de 10°C.

Las condiciones de presión, relación sustrato/catalizador (s/c), temperatura y tiempo, utilizadas con todos los catalizadores, son resumidas en la tabla 10:

Presión (bar de O ₂)	5
Relación sustrato/catalizador	3200/1
Temperatura (°C)	40°C a 120°C
Tiempo (min)	15

Tabla 10. Condiciones de reacción para el estudio de Temperatura.

3.2.3.5 Estudio de Recarga de Sustrato

Este estudio se realizó con sucesivas recargas de sustrato a la reacción ya finalizada con conversiones altas.

Las condiciones de presión, relación sustrato/catalizador (s/c), temperatura y tiempo, utilizadas con todos los catalizadores, son resumidas en la tabla 11:

Presión (bar de O ₂)	5
Relación sustrato/catalizador	3200/1
Temperatura (°C)	100
Tiempo (min)	15

Tabla 11. Condiciones de reacción utilizadas para el estudio de reutilización de los catalizadores.

3.2.3.6 Estudio de Quenching con Hidroquinona

Se realizaron reacciones catalíticas en las que se agrega Hidroquinona en un 10% respecto a la cantidad de sustrato, este experimento permite evaluar la presencia de radicales libres en la reacción y así tener evidencia para proponer un mecanismo de oxidación.

Las condiciones de presión, relación sustrato/catalizador (s/c), temperatura y tiempo, utilizadas con todos los catalizadores, son resumidas en la tabla12:

Presión (bar de O ₂)	5
Relación sustrato/catalizador	3200/1
Temperatura (°C)	100
Tiempo (min)	15

Tabla 12. Condiciones de reacción para el estudio de Quenching con Hidroquinona.

3.2.4 Estudio de Espectroscopía Óptica de Emisión atómica de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES)

Se realiza una reacción catalítica siguiendo el protocolo establecido. Una vez finalizada, la mezcla de reacción es transferida a un matraz Erlenmeyer donde es tratada con HNO_3 concentrado y calentado con agitación para eliminar la materia orgánica. Luego de que el matraz deje de emitir vapores la mezcla se afora a 100 mL y de esta se toma una alícuota de 5 mL. Esta alícuota se afora a 10 mL y esta muestra es enviada a analizar mediante ICP-OES.

Resultados y Discusión

4.1 Caracterización de los compuestos sintetizados.

Los datos espectroscópicos mostrados en la sección 3.2.1 para cada compuesto son consistentes con las estructuras propuestas para los compuestos sintetizados, y concordante con compuestos similares descritos en la literatura [31,32]. En los espectros de $^1\text{H-NMR}$ y $^{31}\text{P-NMR}$ se observa un desplazamiento de las señales del ligando libre en relación con el compuesto de cobre, debido al efecto de coordinación (secciones 3.2.1 y 3.2.2).

Como puede observar en la sección 3.2.1.1, el ligando L1 presenta una señal de fosforo en 25,8 ppm singulete. Esta señal en el complejo CuL1Cl se ve desplazada a campo bajo respecto de este valor mostrando ahora una señal en 55 ppm debido al efecto de coordinación. El desplazamiento a campo bajo concuerda con el efecto dador del ligando sobre el metal. El ligando actúa como una base de Lewis, es decir, tiene la capacidad de entregar densidad electrónica, y por su parte, el metal actúa como un ácido de Lewis con la capacidad de aceptar densidad electrónica, por lo tanto, el desplazamiento de la señal concuerda con una coordinación del fosforo al metal ya que, el fosforo entrega densidad electrónica al metal, lo que hace que su señal en el espectro se vea desplazada a campo bajo.

Siguiendo este mismo patrón, el complejo CuL2Cl muestra una señal desplazada hacia campo bajo respecto a la señal observada en el espectro del ligando. Además, a pesar de tener dos átomos coordinados, la señal observada es un

singulete, lo que indica que los átomos de fósforo coordinan de forma simétrica al metal.

Finalmente, para el complejo CuL3Cl se observa un efecto similar al ya mencionado para el complejo CuL1Cl y CuL2Cl. El espectro de fosforo muestra un desplazamiento de la señal del ligando a campo bajo, debido al comportamiento de ácido y base de Lewis de metal y el ligando respectivamente.

4.1.1 Estructura cristalina de $[\text{Cu}(\kappa^2\text{-P,N}(\text{difenilfosfino})\text{pirimidina-2-amina})_2\text{Cl}]_n$ (CuL3Cl)

La tabla 13 muestra los valores de longitud y ángulo de enlace para $[\text{Cu}(\kappa^2\text{-P,N}(\text{difenilfosfino})\text{pirimidina-2-amina})_2\text{Cl}]_n$ mientras que la figura 10 muestra el empaque a lo largo del plano [010]. El ligando (difenilfosfino)pirimidin-2-amina quela al ion cuproso, definiendo un anillo de 5 miembros. Un ion cloruro monodentado y el nitrógeno no quelante del anillo pirimidínico de una molécula vecina ($x, -y + 3/2, z + 1/2$), completan un ambiente tetracoordinado para el átomo de cobre (I), con un tetraedro irregular y algo distorsionado. Estos enlaces llevan al complejo a definir una cadena covalente unidimensional en el estado sólido en la dirección [001], generando un polímero inorgánico, como muestra la figura 10.

Longitud de Enlace	Cu1—N3 ⁱ	2,053(2)	Cu1—P1	2,2005(9)
	Cu1—N1	2,126(2)	Cu1—Cl1	2,2946(10)
Angulo de Enlace	N3 ⁱ —Cu—N1	108,22(9)	N3 ⁱ —Cu1—Cl1	105,58(8)
	N3 ⁱ —Cu1—P1	123,58(8)	N1—Cu1—Cl1	110,51(8)
	N1—Cu1—P1	85,26(7)	P1—Cu1—Cl1	120,64(4)

Tabla 13. Longitudes de enlace y ángulos seleccionados para $[\text{Cu}(\kappa^2\text{-P,N}(\text{-difenilfosfino})\text{pirimidina-2-amina})_2\text{Cl}]_n$. Simetría $i: x, -y - 3/2, z + 1/2$.

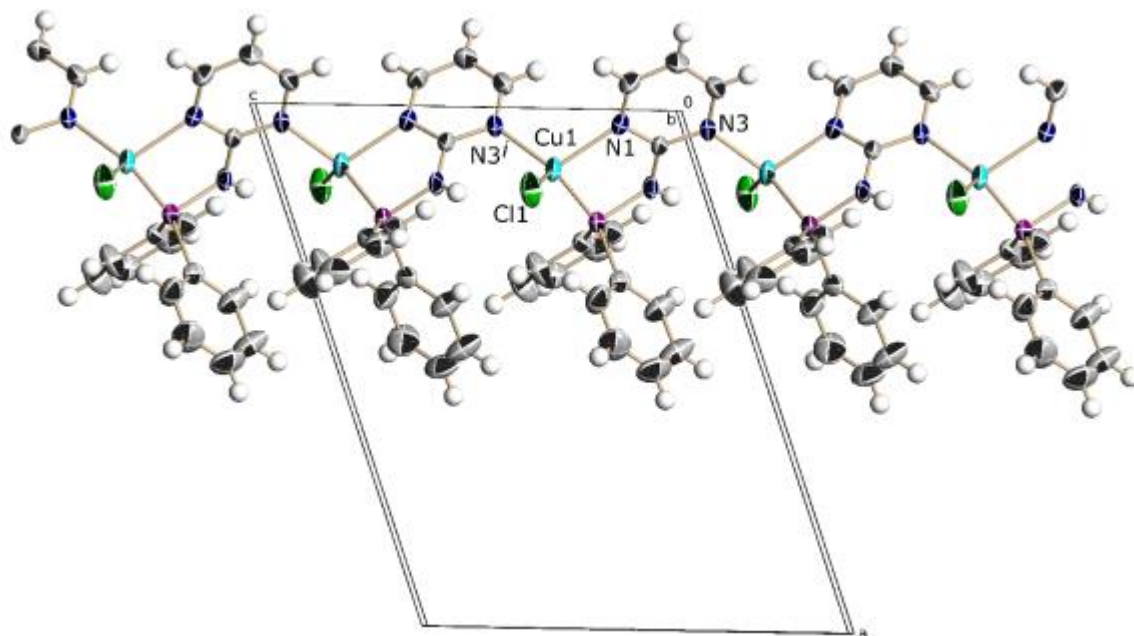


Figura 10. Vista de la estructura cristalina de $[\text{Cu}(\kappa^2\text{-P,N}(\text{-difenilfosfino})\text{pirimidina-2-amina})_2\text{Cl}]_n$ a lo largo del plano [010] mostrando las cadenas covalentes unidimensionales a lo largo de c . Simetría $i: x, 3/2 - y, 1/2 + z$.

4.2 Estudios Catalíticos

4.2.1 Estudio de Presión de Oxígeno

Con el objetivo de poder comprender la cinética de reacción, se realizó el estudio de la reacción de acuerdo al protocolo descrito en la sección 3.2.3.2. Se obtienen conversiones cercanas al 75% para los catalizadores estudiados, con selectividades del 11% para Oxido de Ciclohexeno, 45% para Ciclohexen-1-ol y 46% para Ciclohexen-1-ona respectivamente. Los gráficos 2 - 5 resumen los resultados para los complejos CuL1CL, CuL2Cl y CuL3Cl.

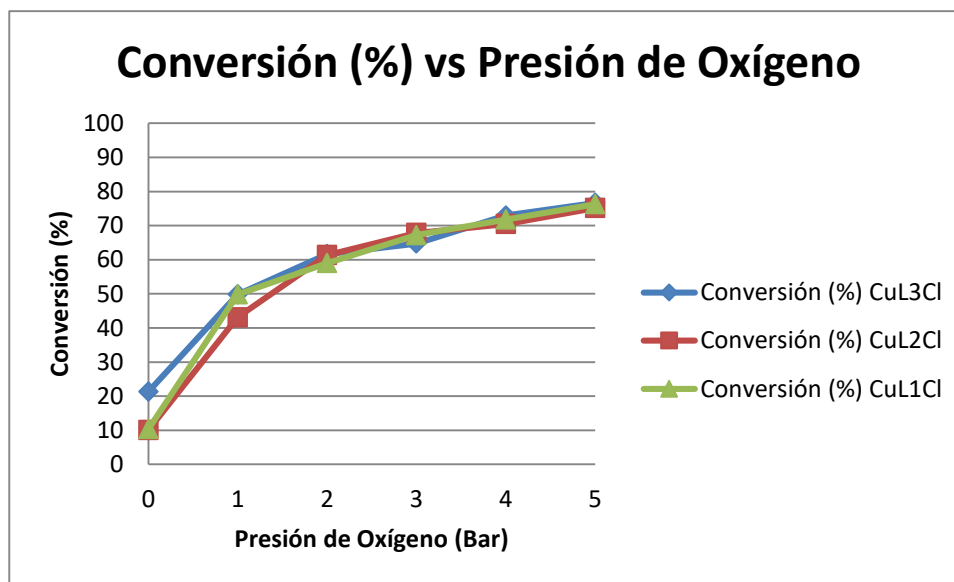


Gráfico 2. Porcentaje de Conversión vs Presión de Oxígeno. Relación sustrato/catalizador 3200/1, 100°C, 15 min.

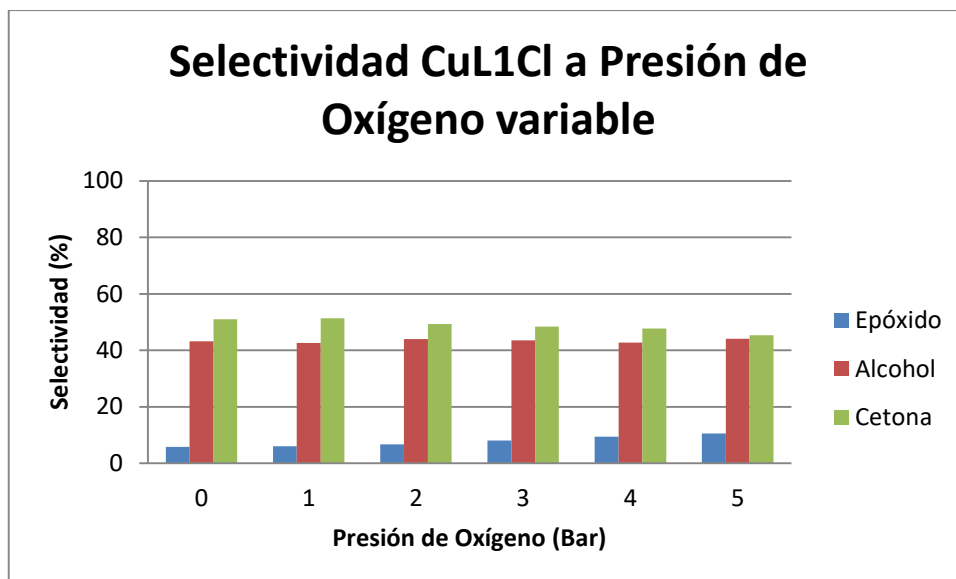


Gráfico 3. Selectividades de la reacción de Oxidación de Ciclohexeno catalizada por el complejo CuL1Cl a presión variable. Relación Sustrato/Catalizador de 3200/1, 100°C, 15 minutos de reacción.

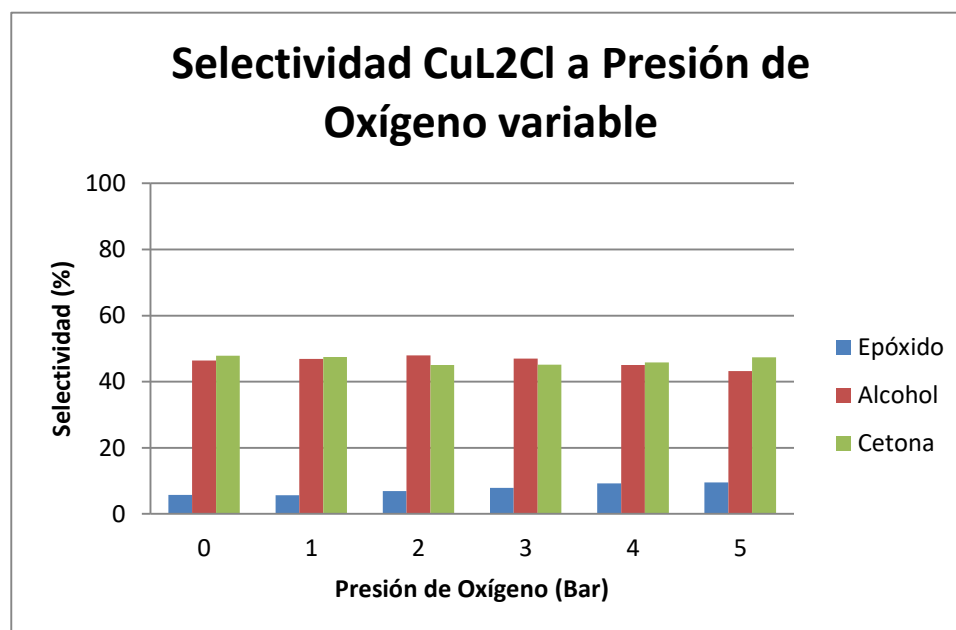


Gráfico 4. Selectividades de la reacción de Oxidación de Ciclohexeno catalizada por el complejo CuL2Cl a presión variable. Relación Sustrato/Catalizador de 3200/1, 100°C, 15 minutos de reacción.

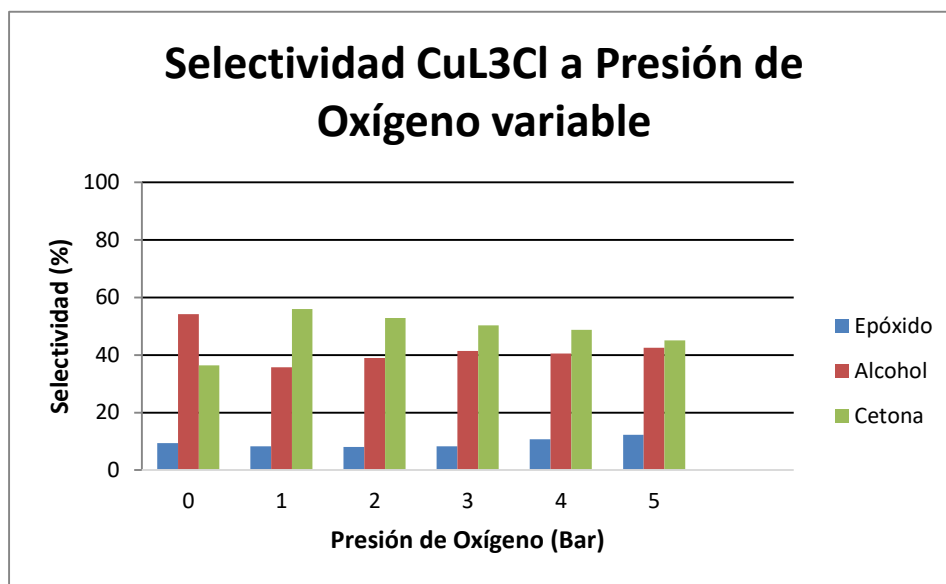


Gráfico 5. Selectividades de la reacción de Oxidación de Ciclohexeno catalizada por el complejo CuL3Cl a presión variable. Relación Sustrato/Catalizador de 3200/1, 100°C, 15 minutos de reacción.

En los gráficos 2, 3, 4 y 5 se puede observar que todos los catalizadores tienen un comportamiento similar obteniéndose conversiones y selectividades con muy pequeñas diferencias. Claramente la reacción se ve favorecida con el incremento de la presión de oxígeno, esto debido a dos razones fundamentales. Primero, el oxígeno participa en la reacción como oxidante y por lo tanto a mayor presión, la concentración de este incrementa favoreciendo la reacción. La segunda razón es que, al aumentar la presión interna del sistema, la presión de vapor del ciclohexeno disminuye y, como consecuencia, su punto de ebullición aumenta, por lo que una menor proporción de este se encuentra en la fase vapor y, debido a esto, hay una mayor concentración de sustrato disponible para interactuar con el catalizador en fase líquida.

4.2.2 Estudio de Relación Sustrato/Catalizador

Similarmente al punto anterior, se realizó el estudio de la reacción de oxidación de ciclohexeno bajo las condiciones especificadas en el punto 3.2.3.3. Se obtuvo un máximo de conversión de alrededor de 75%, y selectividades del orden de 10% al compuesto A, 45% al compuesto B y 45% al compuesto C, para una relación sustrato/catalizador de 3200/1. Los resultados obtenidos se resumen en el gráfico 6.

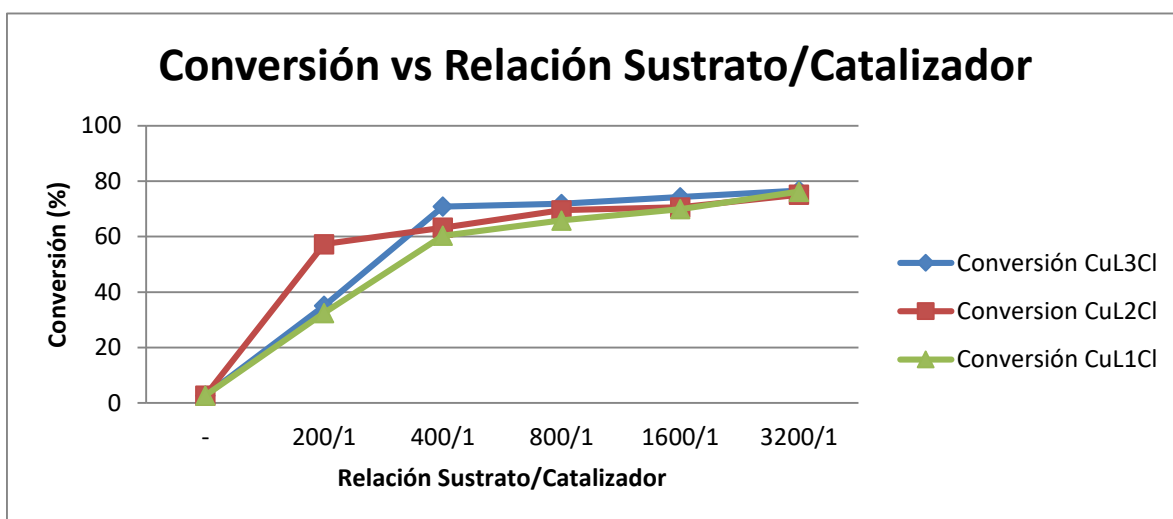


Gráfico 6. Conversión contra el aumento en la relación sustrato/catalizador para los 3 catalizadores. Condiciones de reacción: Ciclohexeno 2 mL, 5 Bar de Oxígeno, 100°C, 15 minutos.

Todos los catalizadores tienen un comportamiento similar, sin embargo, el compuesto CuL2Cl presenta una mayor actividad a relaciones sustrato/catalizador más bajas. Esto se explica por el hecho de que el compuesto es más soluble en ciclohexeno, lo que reduce los problemas de difusión mejorando la actividad.

Los catalizadores son muy activos en la reacción de oxidación de ciclohexeno, ya que se obtiene actividades elevadas con cargas de catalizador baja, a tiempo muy cortos de reacción. Los valores calculados de TON y TOF se resumen tabla 14 y dan un indicio de su nivel de actividad (valores calculados de acuerdo a la tabla de solubilidades en la sección 4.2.4.1):

Catalizador	TON	TOF (h ⁻¹)
CuL1Cl	3274	13097
CuL2Cl	2430	9722
CuL3Cl	5792	23170

Tabla 14. Turnover Number y Turnover Frequency para cada catalizador. Calculados para relación s/c= 3200, 5 bar O₂, 100 °C, 15 min.

Los tres catalizadores propuestos interaccionan apropiadamente con el sustrato y se obtienen similares conversiones y selectividades, sin embargo, la menor solubilidad de los complejos CuL1Cl y CuL3Cl podría afectar la eficiencia de estos.

Este hecho fue descartado por el análisis de la concentración de cobre en solución (sección 4.2.4), el cual muestra las concentraciones del metal en solución al finalizar la reacción. El catalizador CuL3Cl, si bien presenta una menor concentración en solución, presenta una actividad más elevada, ya que, en su estructura se encuentra un ion cloruro, el cual fácilmente se descoordina, dejando una vacante coordinativa en la que pueden ingresar los sustratos e interactuar con el metal, como su entorno químico favorece las reacciones que transcurren en

el mecanismo, este compuesto es altamente eficiente incluso en concentraciones muy bajas.

En el caso del catalizador CuL_2Cl , si bien también presenta un átomo de cloro en su esfera de coordinación, los átomos de nitrógeno piridínico no se encuentran coordinados al centro metálico, lo cual disminuye la eficacia de este al participar de reacciones de adición oxidativa[59], por lo tanto, su actividad catalítica sería menor a la de los otros catalizadores a pesar de ser el compuesto más soluble en el medio de reacción.

Por su parte, el complejo CuL_1Cl presenta una actividad intermedia debido también al átomo de cloro presente, que permite generar una vacante coordinativa para el ingreso de los sustratos, también el ligando si coordina mediante el átomo de nitrógeno, el cual hace favorable las reacciones de adición oxidativas que transcurren el mecanismo. Su actividad, sin embargo, no es tan alta como en el caso del complejo CuL_3Cl ya que su ambiente estérico es menos favorable para la interacción metal-sustrato.

4.2.3 Estudio de Temperatura

Se estudió la reacción de oxidación de ciclohexeno de acuerdo al protocolo descrito en la sección 3.2.3.4. Como es esperable, la conversión fue aumentando con los incrementos de temperatura alcanzando el valor óptimo a los 100°C, como se aprecia en el gráfico 7:

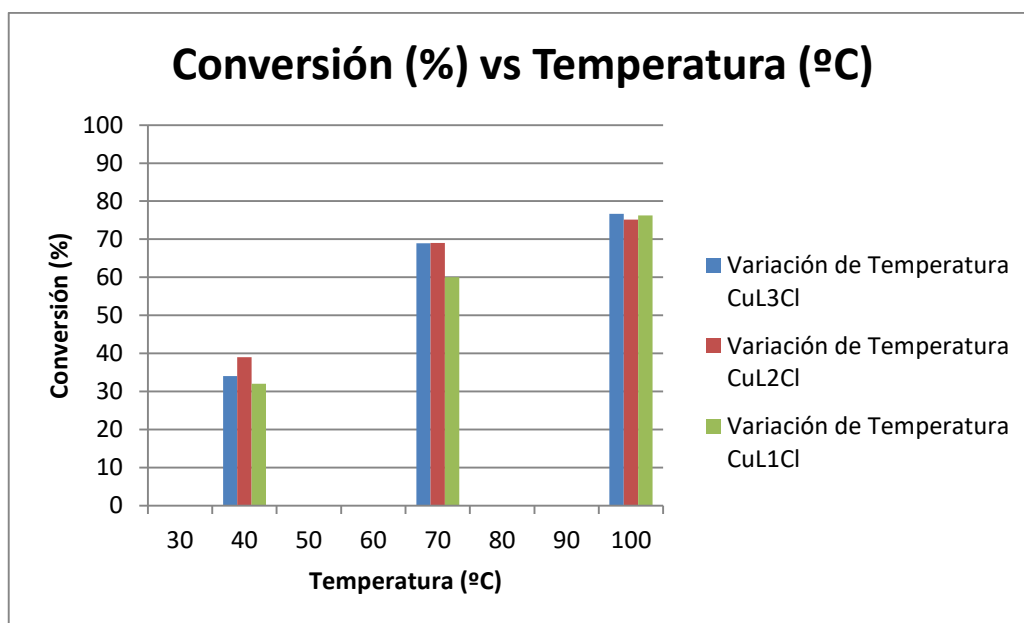


Gráfico 7. Conversión contra Temperatura para todos los catalizadores. Relación s/c de 3200/1, 5 Bar de oxígeno, 15 minutos de reacción.

A valores de temperatura más altos, la conversión no aumenta de forma considerable, por lo que se considera energéticamente más eficiente utilizar la temperatura de 100 °C donde la conversión es máxima, sin embargo, a bajas temperaturas si se aprecian diferencias en las conversiones para cada compuesto. Hay que considerar que la temperatura evaluada es la temperatura

externa, sin embargo, la temperatura interna será la temperatura de reflujo del ciclohexeno, la cual cambia con la variación de la presión interna del reactor.

Para los catalizadores estudiados, las altas temperaturas no afectan considerablemente la actividad ya que, a la temperatura donde se maximiza la conversión la reacción es muy rápida y se puede considerar que todos los catalizadores presentan el mismo comportamiento. La temperatura, además, juega un papel importante en favorecer la solubilidad de los compuestos, sobre todo en el caso de los compuestos menos solubles, ayudando a alcanzar concentraciones que les permitan ser lo suficientemente eficientes para interactuar apropiadamente con el sustrato. La solubilidad del complejo catalizador en ciclohexeno es crucial, ya que la reacción se realiza en ausencia de solvente. Además, el aumento de temperatura en la reacción ayuda a alcanzar más rápido la energía de activación, lo cual se complementa con el efecto del catalizador, lo que tiene como resultado que las diferencias entre estos sean aún menos notorias.

A temperaturas más bajas es que las diferencias entre los catalizadores se vuelven notorias. Estas diferencias se deben a dos razones principalmente. Primeramente, al ser complejos distintos, las energías de activación para cada uno deben ser distintas, donde a 100 °C los complejos se encuentran en un ambiente donde la energía es abundante y todos pueden alcanzar la energía de activación rápidamente. Sin embargo, a menor temperatura, como 40 °C, la energía del sistema es menor, y es por esto que los compuestos presentan un

comportamiento diferente, donde el complejo CuL_2Cl se vería favorecido por su alta solubilidad en el medio, presentando una concentración que hace disponible una mayor cantidad de sitios activos para la interacción con los sustratos, por lo que, a esta menor temperatura, su conversión es mayor ya que se compensa la dificultad de pasar el umbral de la energía de activación en condiciones más deficientes de energía, con una mayor concentración de sitios activos.

Los otros compuestos, que a temperaturas más altas son más activos, sufren un impacto negativo a temperaturas bajas debido a su solubilidad reducida, lo que provoca problemas de difusión al seno de la solución, encontrándose así, un sistema con una baja cantidad de sitios activos disponibles para reaccionar con los sustratos.

4.2.4 Estudio de Homogeneidad

Al finalizar las reacciones catalíticas se observó en el fondo de los reactores un residuo sólido, sobre todo en las reacciones con menor relación s/c. Esto llevó a preguntarse si la reacción transcurría en medio homogéneo o heterogéneo.

Para determinar esto se realizó un experimento para la cuantificación de Cobre en solución mediante ICP-OES. Los resultados se exponen a continuación:

4.2.4.1 ICP-OES

Sé realizaron reacciones catalíticas las cuales fueron tratadas de acuerdo al protocolo descrito en la sección 3.2.4. Los resultados obtenidos mediante esta técnica se exponen en la tabla 15:

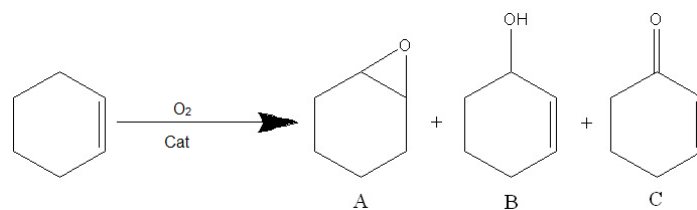
Compuesto	Valor Esperado (ppm)	Valor Obtenido (ppm)	% Disuelto
CuL1Cl	1,74	1,325	75,71
CuL2Cl	2	2	100
CuL3Cl	2	0,859	42,95

Tabla 15. Resultados de análisis ICP-OES para determinar concentración de Cu en solución.

Los resultados confirman que los compuestos se encuentran principalmente en fase homogénea, sin embargo, los catalizadores CuL1Cl y CuL3Cl son menos solubles bajo las condiciones catalíticas.

La elevada solubilidad del complejo CuL2Cl sería explicada por su estructura trigonal plana, la cual permitiría el ingreso de una molécula de ciclohexeno a la esfera de coordinación mediante la interacción con el doble enlace del ciclohexeno con hapticidad 2, formando un intermediario tetracoordinado[58].

En cambio, en el caso del complejo CuL1Cl , la presencia del átomo de cloro en la esfera interna genera una zona donde el ambiente orgánico es menor, obteniéndose así una menor solubilidad, y en el caso del compuesto CuL3Cl se debe principalmente a su estructura polimérica. En el caso tanto del catalizador CuL1Cl como el CuL3Cl se observa al finalizar la reacción un sólido remanente que se sospecha corresponde a catalizador no solubilizado. Esto hace necesario determinar si es la parte homogénea la responsable de catalizar la reacción. Para determinar esto es que se realiza un test de filtración en caliente, con el fin de separar el sólido antes de que la reacción este completa.



Catalizador	Conversión (%)	Selectividad		
		A	B	C
CuL3Cl	76,67	12,33	42,58	45,07
CuL3Cl filtrado	73,43	12,51	40,69	46,8

Tabla 16. Test de filtración en caliente para el complejo CuL3Cl. La filtración se realizó a los 3 minutos de reacción, y posterior al filtrado, se completó la reacción a 15 minutos. Condiciones de reacción: relación s/c de 3200/1, 5 Bar de oxígeno, 100 °C.

Como se puede apreciar en la tabla 16, la conversión no sufre una variación considerable en la reacción filtrada, con lo que puede decirse inequívocamente que la reacción transcurre en medio homogéneo. Cabe destacar que la tabla 16 muestra los resultados del complejo CuL3Cl, pero lo observado fue también concordante con el complejo CuL1Cl. El complejo CuL2Cl no fue estudiado debido a que es totalmente soluble en el medio.

4.3 Influencia de los Ligandos

Si consideramos los tres catalizadores propuestos, estos poseen, similares efectos dadores y estéricos, debido a su estructura electrónica, por lo cual se podría esperar que se formen los mismos productos de reacción y los tres catalizadores tengan similar estabilidad. Sin embargo, los efectos dadores de los ligandos generan cambios significativos en la actividad de los catalizadores estudiados.

El catalizador CuL_3Cl muestra la mayor actividad, esto podría atribuirse a los efectos dadores de los fragmentos pirimidínicos de los ligandos que se encuentran coordinados al centro metálico, teniendo así un centro metálico coordinado a dos átomos de nitrógeno y un átomo de fósforo, a diferencia del complejo CuL_2Cl en que el fragmento piridínico no se encuentra coordinado con el metal, resultando en un complejo que presenta solo dos fosfinas coordinadas, lo que otorga un ambiente electrónico totalmente diferente. La misma lógica aplica para el complejo CuL_1Cl , donde, si bien en fragmento piridínico si está coordinado con el centro metálico, hay dos grupos fosfinas coordinados también, lo cual, nuevamente, genera un ambiente electrónico distinto. Estos factores se ven reflejados en la actividad de los complejos siendo el más activo, como ya fue indicado en la sección 4.2.2, el complejo CuL_3Cl , seguido de complejo CuL_1Cl y finalmente el complejo CuL_2Cl como el menos activo.

Como ya fue mencionado, en los puntos 4.2.1 y 4.2.2, para estos complejos se observó que los ligandos proporcionan efectos electrónicos y estéricos al centro metálico, permitiendo su estabilización bajo condición las condiciones catalíticas de presión, temperatura y concentración de sustrato. Sin embargo, estas propiedades se pueden observar más claramente cuando la reacción se realiza a bajas temperatura, la explicación para este efecto puede deberse a que la reacción es muy rápida y por lo cual, a altas presiones y temperatura, es más difícil, observar el efecto que produce el ligando sobre el centro metálico.

Como puede observarse en el gráfico 7, a 40°C, las conversiones para los complejos CuL1Cl, CuL2Cl y CuL3Cl son 32%, 39% y 34% respectivamente, lo que indica que el catalizador más eficiente es el CuL2Cl a dicha temperatura. Sin embargo, a bajas presiones este compuesto es el que presenta mucha menor conversión respecto a los otros catalizadores estudiados. Esto podría ser explicado analizando la estructura del complejo CuL2Cl.

En el complejo CuL2Cl, como se señaló en la sección 4.2.4.1, se solubiliza en mucho mayor grado que los otros complejos debido a su estructura trigonal plana que da cabida al ingreso de moléculas de ciclohexeno a coordinarse con el metal, sumado además a que los ligandos le proporcionan un ambiente orgánico apropiado para ser soluble en un medio poco polar. Sin embargo, los ligandos también proporcionan un ambiente estérico bastante impedido, lo que dificultaría la interacción con la molécula de oxígeno para dar inicio al ciclo catalítico y, además, los ligandos no se encuentran coordinados por los átomos de nitrógeno,

los cuales tienen la capacidad de favorecer las reacciones de adición oxidativa en el metal. Estas razones hacen que este complejo presente una menor actividad catalítica a pesar de presentar una mayor concentración en solución.

Por otra parte, el gráfico 7 indica que el complejo CuL_2Cl presenta una mayor actividad a bajas temperaturas, lo cual, complementado con lo expuesto tabla 13 de la sección 4.2.5.1 permite inferir que el mayor nivel de conversión presentado por este compuesto se debe a su solubilidad del 100% en el medio de reacción, comparado con los otros complejos de los cuales solo se encuentra disuelto un 75% en el caso de CuL_1Cl y un 43% en el caso de CuL_3Cl cuando la temperatura es de 100 °C. De esto se puede inferir que, a 40 °C el complejo CuL_2Cl seguirá siendo el compuesto que mayor concentración en solución presenta, resultando en que a estas temperaturas más bajas presente una mayor actividad que los otros compuestos, los cuales deben presentar una concentración en solución sumamente baja. Esto, como se observa, cambia al aumentar la temperatura, donde los compuestos menos solubles alcanzan concentraciones en solución mayores que les permiten ser lo suficientemente activos.

A temperaturas y presiones más altas (100 °C y 5 Bar de O_2) todos los complejos presentan un comportamiento similar, indicando que la porción soluble de estos tiene una actividad más alta. Esa más alta actividad atribuye precisamente a los efectos dadores de los ligandos. La presencia de nitrógeno en los ligandos favorece las reacciones de adición oxidativa[59] que forman parte del ciclo catalítico, por lo que el factor más influyente sería la accesibilidad del centro

metálico para interactuar con los sustratos. Como se indicó antes, el ligando L2 genera un ambiente estérico más impedido lo cual dificultaría la interacción metal-sustrato y, además, en su esfera de coordinación no se encuentran coordinados los nitrógenos del fragmento piridínico del ligando, lo cual desfavorece las reacciones oxidativas en el centro metálico. Caso contrario para los otros complejos donde, el ambiente estérico es menos impedido y la interacción metal-sustrato es más favorecida, lo cual, acompañado de la capacidad que tienen los átomos de nitrógeno de los ligandos de favorecer las reacciones de adición oxidativa, se traduce en una mayor actividad catalítica.

4.4 Estudio de recarga de sustrato de la reacción

Otro parámetro importante a considerar para los catalizadores es su reusabilidad. Mientras más cantidad de recargas permita un catalizador, más robusto es el mismo y mejor catalizador se considera.

Para los catalizadores propuestos se realizó un experimento (sección 3.3.5) para determinar la cantidad de recargas máxima:

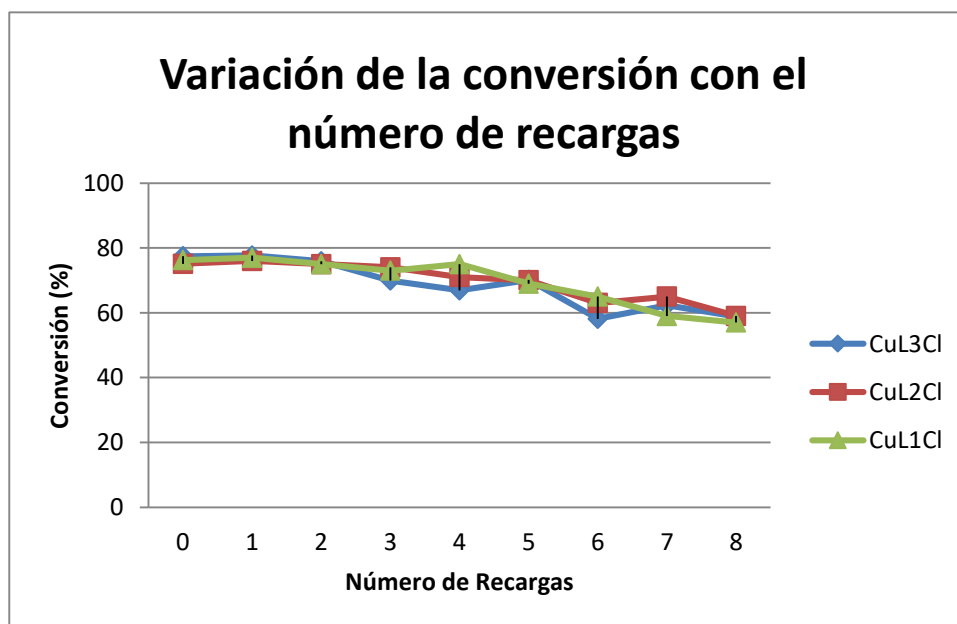


Gráfico 8. Variación de la conversión con el número de recargas de sustrato, cada recarga corresponde a 2 mL de sustrato adicional. Condiciones de reacción: Sustrato inicial 2 mL, relación sustrato catalizador 3200/1, Oxígeno 5 Bar, 100 °C, 15 min.

En el gráfico 8 se observa que los catalizadores son muy robustos ya que permiten 5 recargas antes de comenzar a observar una disminución drástica en la conversión. Esto es evidencia de que los catalizadores se mantienen estables

una vez solubilizados, ya que, como se evidenció en la sección anterior, hay una porción de los catalizadores CuL1Cl y CuL3Cl que se descompone.

4.5 Mecanismo de Reacción

De acuerdo a los resultados obtenidos durante esta investigación, se han encontrado antecedentes de que la reacción transcurre por una vía radicalaria. Para comprobar este hecho se realizó las reacciones catalíticas en presencia de un atrapador de radicales, particularmente hidroquinona, la cual reacciona con los radicales libres, desactivando la reacción.

4.5.1 “Quenching” con Hidroquinona

Para comprobar la hipótesis de un mecanismo radicalario, se realizaron reacciones con todos los catalizadores agregando además un atrapador de radicales, 10% de hidroquinona respecto al sustrato específicamente. Si la reacción transcurre por vía radicalaria, debería observarse una baja drástica en la conversión para todos los compuestos.

Los resultados de estos experimentos se resumen en el gráfico 9:

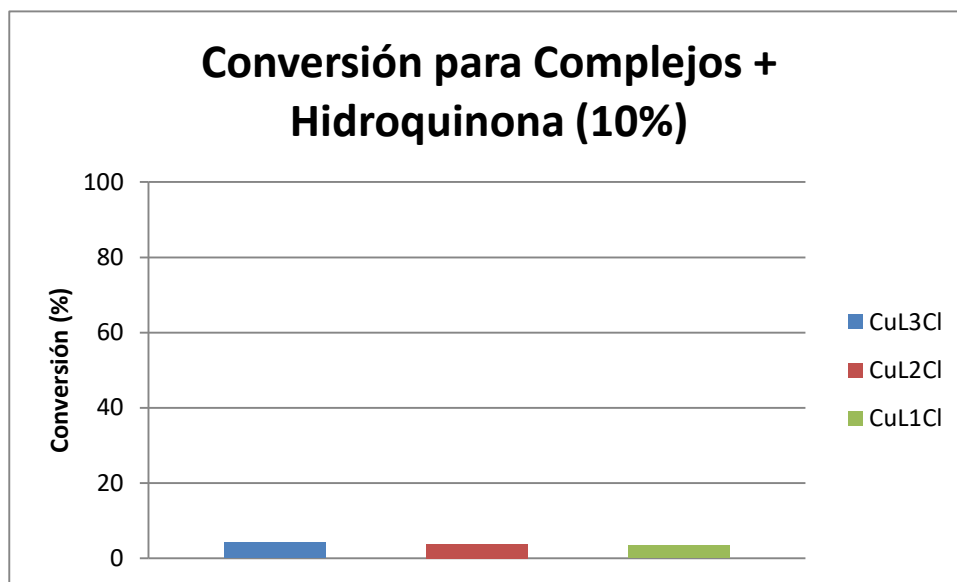


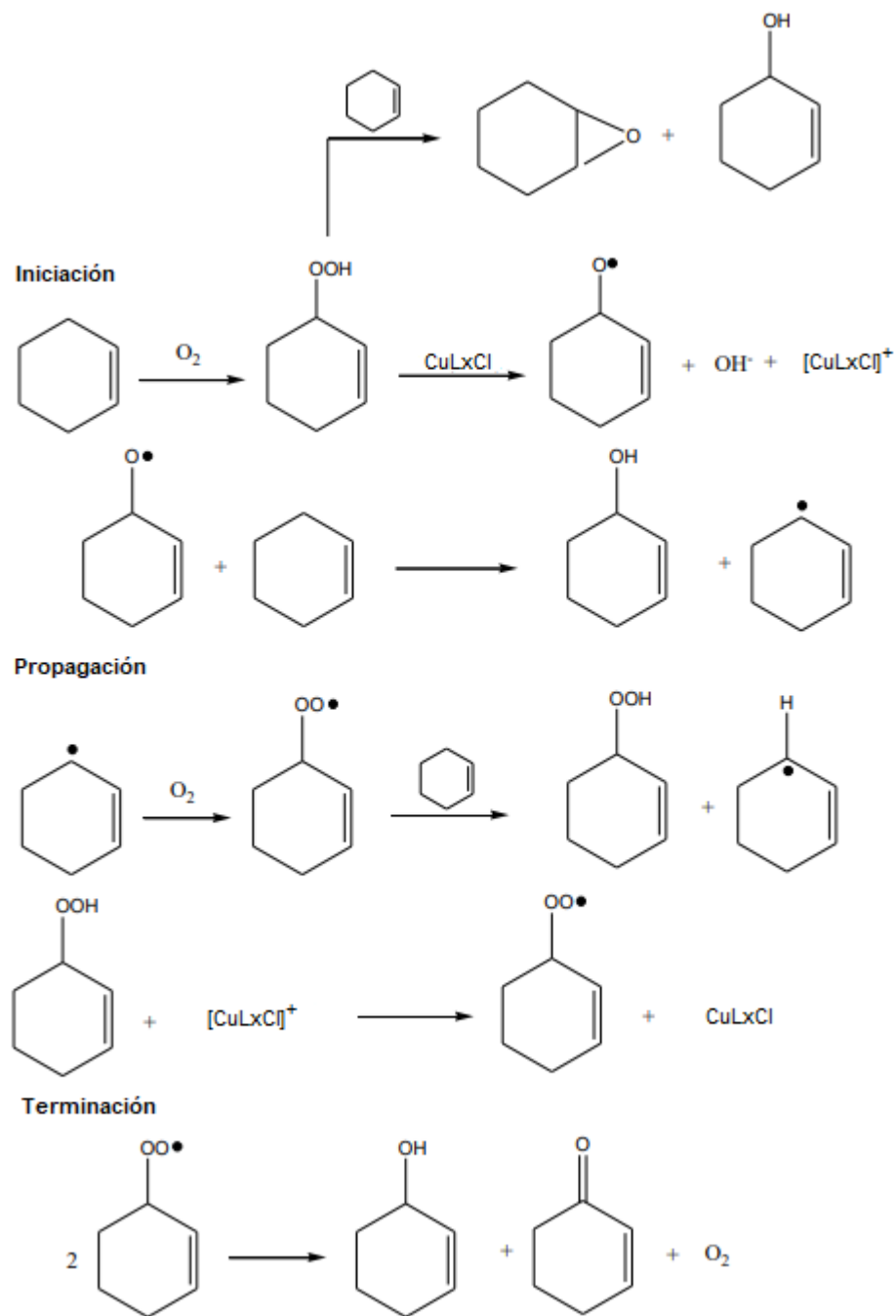
Gráfico 9. Reacción catalítica en presencia de un atrapador de radicales. Condiciones de reacción: Catalizador 4 mg; Ciclohexeno 2 mL; Hidroquinona 10% respecto al sustrato (0,2 g); Oxígeno 5 Bar; 100 °C; Tiempo 15 min.

Como se observa en el gráfico, la actividad de los catalizadores disminuye drásticamente en presencia de un compuesto atrapador de radicales, por lo que se concluye que la reacción transcurre siguiendo un mecanismo del tipo radicalario, donde en centro metálico permitiría la activación de la molécula de oxígeno para generar estos radicales.

4.5.2 Mecanismo de Reacción Propuesto

En base a la reacción donde se utilizó hidroquinona como desactivador, se estableció que los complejos son capaces de generar especies radicalarias, las cuales propagarían la reacción permitiendo la formación de los distintos productos de reacción encontrados[59]. En el esquema 15 se muestra el

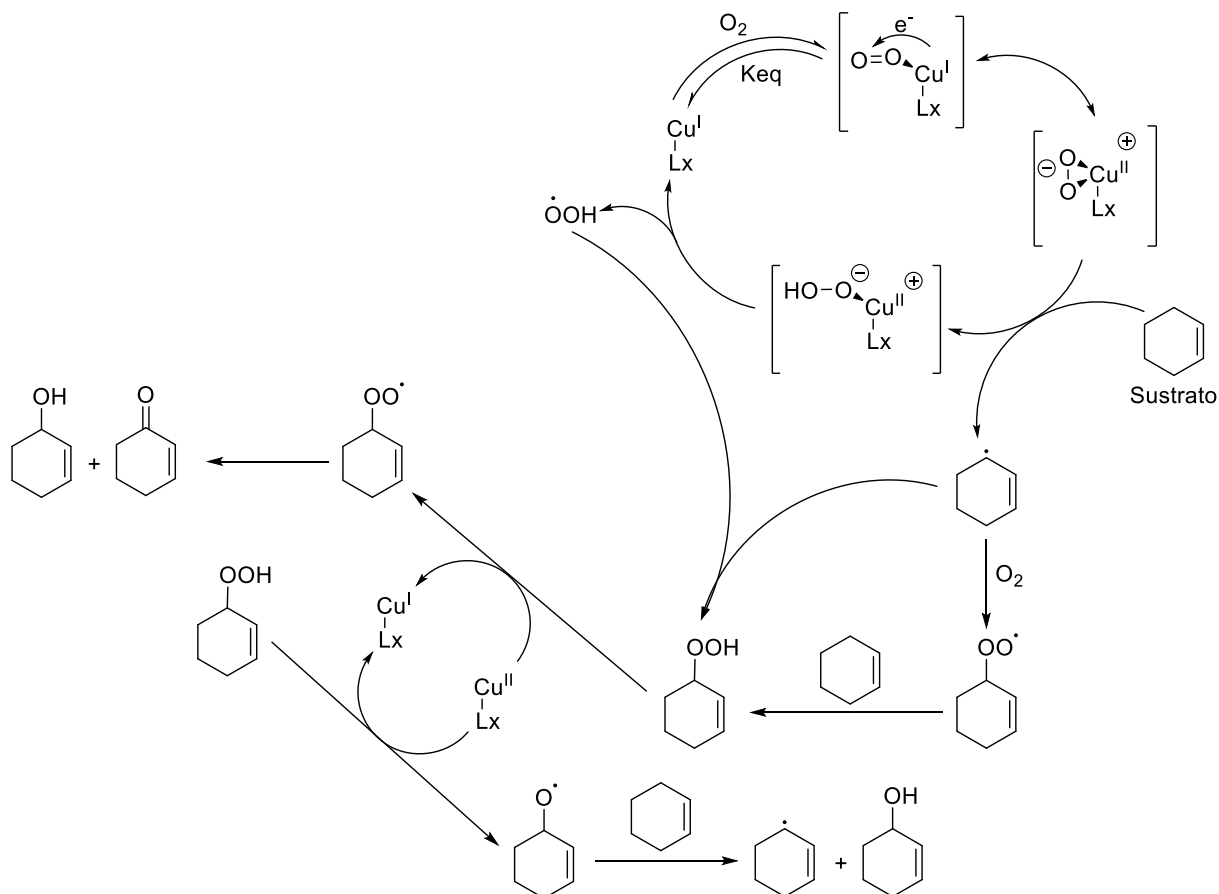
mecanismo de reacción propuesto para la interacción entre el sustrato, el oxidante y los catalizadores[60]. La función del complejo de cobre es un iniciador de la reacción, el cual se oxida en el proceso catalítico a un complejo de cobre (II). La importancia de utilizar ligandos PN o PNP es que ambos favorecen la formación de un complejo de cobre y mantienen estable al centro metálico en su interacción con las especies radicalarias durante el ciclo catalítico. Cabe destacar que los catalizadores presentados son sumamente eficientes incluso en el caso de los compuestos que presentan una más baja solubilidad lo que es evidencia también de que los ligandos PN y PNP son una elección de interés para la síntesis de catalizadores para este tipo de reacciones.



Esquema 15. Mecanismo de reacción para la oxidación de ciclohexeno catalizada por complejos de Cu (I).
L_x= L1, L2 o L3.

De todas maneras, aunque se cuenta con la evidencia de presencia de radicales en el medio de reacción, no se tiene evidencia de cual es naturaleza de estos. Sin embargo, existe evidencia bibliográfica de que el metal podría ser la entidad

que activa la molécula de oxígeno (a diferencia del mecanismo anterior), en donde se generaría un aducto Metal-Oxígeno que reaccionaría con el sustrato para generar las especies radicalarias que, luego, permitirán a la reacción en cadena iniciarse[61].



Esquema 16. Mecanismo de reacción alternativo para la reacción de oxidación de ciclohexeno catalizada por complejos de Cu(I). Lx = L1, L2 o L3.

Profundizando aún más en este mecanismo, Cancino y colaboradores utilizando un MOF que contiene centros de Cu(II) encuentran evidencia espectroscópica de la presencia del aducto Metal-Oxígeno como también de la naturaleza de los radicales presentes en el medio de reacción[62], lo cual hace a este mecanismo

un candidato prometedor para explicar la actividad de los catalizadores presentados en este trabajo.

Es por esto que este trabajo genera una buena base para continuar con la investigación utilizando estos compuestos, ya que se requiere de un trabajo más extenso con una mayor cantidad de experimentos de distinta naturaleza para poder determinar el mecanismo de reacción definitivo que permita dar cuenta de la actividad de catalizadores estudiados, lo cual también permitirá la dilucidación del papel definitivo que tienen los ligandos, más allá de mantener al centro metálico estable ante la reacción con oxígeno y favoreciendo la solubilidad de estos en el medio de reacción.

5 Conclusiones

Durante este trabajo se logró la síntesis de dos ligandos PN y un ligando PNP. Los ligandos fueron caracterizados por ^1H -RMN y ^{31}P -RMN. Los datos espectroscópicos concuerdan con las fórmulas propuestas para estos ligandos.

Se logró la síntesis de los complejos CuL1Cl , CuL2Cl y CuL3Cl satisfactoriamente. Los complejos fueron caracterizados mediante ^1H RMN, ^{31}P RMN, análisis elemental y, además, el compuesto CuL3Cl , fue caracterizado por difracción de rayos X. Los ligandos coordinan al metal en forma de quelato y, por su parte, el compuesto CuL3Cl muestra una estructura del tipo polímero inorgánico alternado. En el caso del complejo CuL2Cl la coordinación se da solo por el segmento fosfina del ligando, lo cual tiene un impacto negativo en su eficiencia catalítica.

Los compuestos son altamente activos en la reacción de oxidación de ciclohexeno en ausencia de solvente y bajo atmósfera de oxígeno, logrando conversiones cercanas a un 80% en solo 15 minutos de reacción a condiciones moderadas de presión de oxígeno (5 bar). Estos resultados son obtenidos incluso con los compuestos que son menos solubles en el medio de reacción lo que indica una buena estabilización del centro metálico por parte de los ligandos ya que, una concentración baja de compuesto es capaz de obtener los resultados anteriormente indicados.

Los estudios sobre la presencia de radicales libres en el medio de reacción permiten proponer un mecanismo de reacción del tipo radicalario donde el catalizador ayuda a la formación de una especie radicalaria activa, la cual permitirá la formación de los distintos productos encontrados al finalizar el tiempo de reacción.

6 Agradecimientos

Quiero dar mi más sincero agradecimiento a la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas de la Universidad de Chile, por darme la oportunidad de participar de su programa de Magíster en Química y por otorgarme la beca Rebaja de Arancel, que me permitió continuar con mi perfeccionamiento científico.

Agradecer también, al Laboratorio de Catálisis del Departamento de Química Inorgánica y Analítica de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas de la Universidad de Chile, por permitirme integrarme a su equipo de trabajo y facilitarme el uso de sus instalaciones.

Y finalmente al proyecto FONDECYT 1160505 que facilitó la adquisición de los materiales utilizados y cubrió los gastos operacionales requeridos durante este trabajo.

7 Bibliografía

1. "International Conference On Glo-Cal Crisis And Environmental Governance In North- Eastern Region Of India" (PDF). Archived from the original (PDF) on 2013-12-31. Retrieved 2021-02-02
2. *IPCC AR5 SYR Glossary: Global warming refers to the gradual increase, observed or projected, in global surface temperature, as one of the consequences of radiative forcing caused by anthropogenic emissions.; IPCC SR15 Ch1 2018, p. 51: "Global warming is defined in this report as an increase in combined surface air and sea surface temperatures averaged over the globe and over a 30-year period. Unless otherwise specified, warming is expressed relative to the period 1850–1900, used as an approximation of pre-industrial temperatures in AR5. 2014: p. 124.*
3. Williams, Ian. *Environmental Chemistry, A Modular Approach*. Wiley. 2001.
4. *Glossary of Meteorology*. American Meteorological Society.
5. Harrison, R.M.e.b., *Understanding Our Environment, An Introduction to Environmental Chemistry and Pollution, Third Edition*. Royal Society of Chemistry, 1999.
6. North Carolina State University. Department of Soil Science. "Glossary."
7. "Green Chemistry". United States Environmental Protection Agency. 2006-06-28. Retrieved 2021-02-02.
8. Linthorst, J.A., *An overview: Origins and development of green chemistry*. Foundations of Chemistry, 2009. **12**: p. 55-68.
9. Woodhouse, E. J.; Breyman, S. (2005). "Green chemistry as social movement?". *Science, Technology, & Human Values*. 30 (2): 199–222
10. Anastas, P.T.W., John C. , *Green chemistry: theory and practice*. New York: Oxford University Press, 1998.
11. *12 Principles of Green Chemistry*. American Chemical Society.
12. *Catalyst*. IUPAC Compendium of Chemical Terminology, 2009.
13. Lerner, L., *7 things you may not know about catalysis*. Argonne National Laboratory, 2011.
14. Woodhouse, E. J.; Breyman, S. (2005). "Green chemistry as social movement?". *Science, Technology, & Human Values*. 30 (2): 199–222
15. Thomas, J. and Thomas, W., 2015. Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis. 2nd ed. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, pp.1-66.
16. Schlögl, R., *Heterogeneous Catalysis*. Angewandte Chemie International Edition, 2015. **54**(11): p. 3465-3520.
17. Rothenberg, G., *Catalysis : concepts and green applications*. Weinheim [Germany]: Wiley-VCH. ISBN 9783527318247. OCLC 213106542, 2008.
18. Knözinger, H.K., K, *Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts*. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2002.
19. IUPAC, Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book") (1997). Online corrected version: (2006–) "catalyst".
20. P. W.N.M. van Leeuwen "Homogeneous Catalysis: Understanding the Art, 2004 Kluwer, Dordrecht
21. P. W. N. M. van Leeuwen and J. C. Chadwick "Homogeneous Catalysts: Activity - Stability - Deactivation" Wiley-VCH, Weinheim, 2011
22. Cotton, Frank Albert; Geoffrey Wilkinson; Carlos A. Murillo (1999). *Advanced Inorganic Chemistry*. Wiley-Interscience. p. 1355

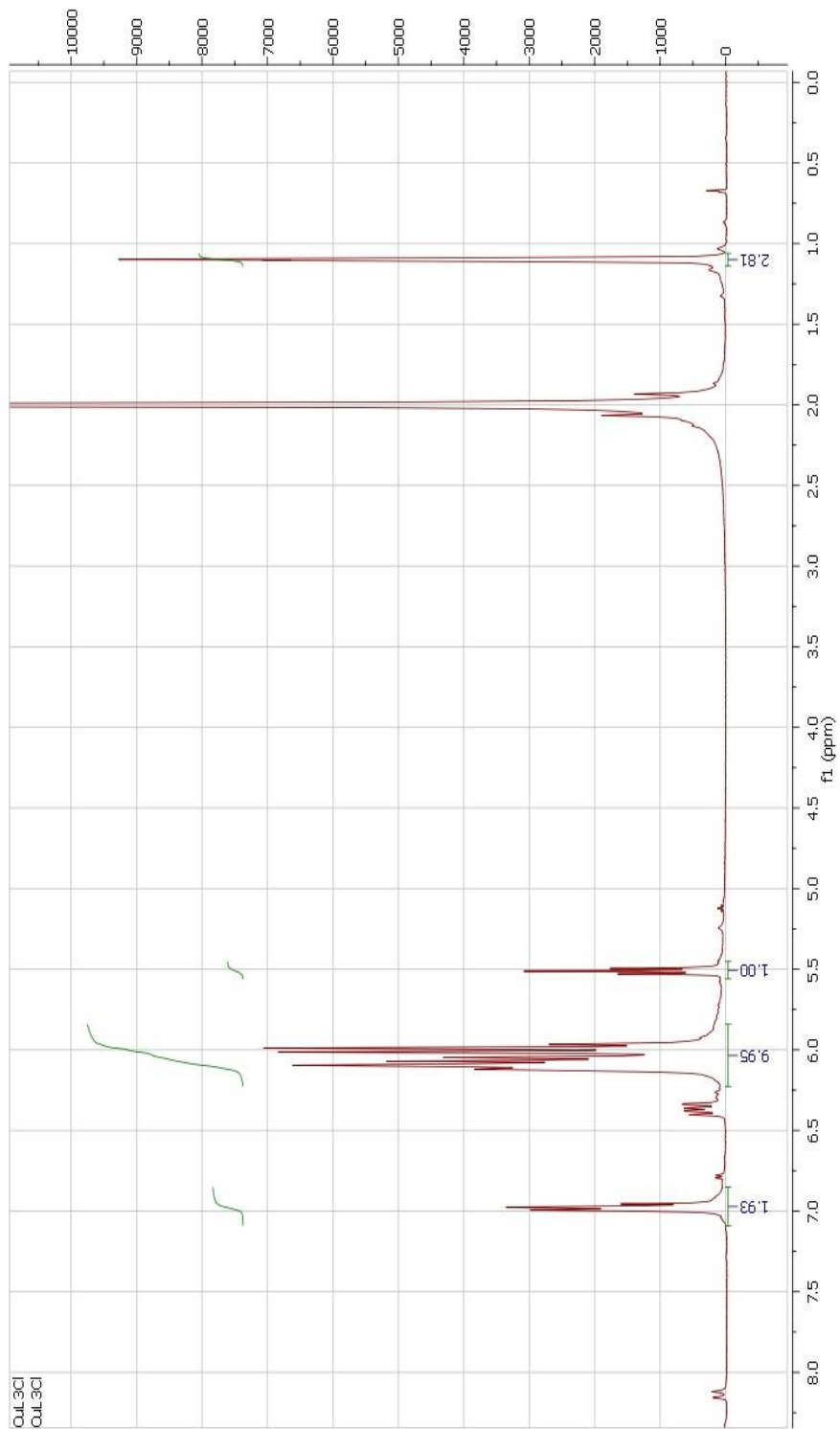
23. Miessler, Gary L.; Paul J. Fischer; Donald Arthur Tarr (2013). *Inorganic Chemistry*. Prentice Hall. p. 696.
24. Aljamali, Nagham & Abadi, Alaa & Alfatlawi, Intisar & Aljamali, Dr & M, Aljamali & A, Nagham. (2019). Review on Organic Ligands with Their Various Applications. 5. 41-53.
25. Crabtree, R.H., *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals (5th ed.)*. New York, NY: John Wiley and Sons, 2009: p. 2, 560, and passim.
26. Oliveira, J.E., C., *Organometallics (3., completely rev. and extended ed.)*. Weinheim: Wiley-VCH-Verl, 2006.
27. Chen, S., Mu, D., Mai, PL. et al. Enantioselective construction of six- and seven-membered triorgano-substituted silicon-stereogenic heterocycles. *Nat Commun* 12, 1249 (2021).
28. Li, T., Cheng, X., Qian, P. et al. Gold-catalysed asymmetric net addition of unactivated propargylic C–H bonds to tethered aldehydes. *Nat Catal* 4, 164–171 (2021).
29. Tian, B., Chen, P., Leng, X. et al. Palladium-catalysed enantioselective diacetoxylation of terminal alkenes. *Nat Catal* 4, 172–179 (2021).
30. He, Y., Song, H., Chen, J. et al. NiH-catalyzed asymmetric hydroarylation of N-acyl enamines to chiral benzylamines. *Nat Commun* 12, 638 (2021).
31. Gerhard Franz, R.A.S., *Oxidation*. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim, 2000.
32. Bao, X., Muhler, M., Pettinger, B. et al. On the nature of the active state of silver during catalytic oxidation of methanol. *Catal Lett* 22, 215–225 (1993).
33. Tom Waters, Richard A. J. O'Hair, and Anthony G. Wedd. *Journal of the American Chemical Society* 2003 125 (11), 3384-3396.
34. Voge, H. H., & Adams, C. R. (1967). Catalytic Oxidation of Olefins. *Advances in Catalysis*, 151–221. doi:10.1016/s0360-0564(08)60687-2
35. T.E. Lefort, E., Process for the production of ethylene oxide. Société Française de Catalyse Généralisée, French Patent FR 729,952, 1931.
36. T.E. Lefort, E., Process for the production of ethylene oxide. Société Française de Catalyse Généralisée, US Patent 1,998,878, 1935.
37. Rojluechai, S., Chavadej, S., Schwank, J. W., & Meeyoo, V. (2007). Catalytic activity of ethylene oxidation over Au, Ag and Au–Ag catalysts: Support effect. *Catalysis Communications*, 8(1), 57–64. doi:10.1016/j.catcom.2006.05.029
38. *Sir Geoffrey Wilkinson 1921–1996 IN MEMORIAM*. *Inorganic Chemistry*, 1996. **35**(26): p. 7463-7464.
39. *Geoffrey Wilkinson Patents*. Archived from the original on 7 November 2017. Retrieved 19 February 2020.
40. J. Smidt, W.H., R.Jira, J. Sedlmeier, R. Sieber, H. Kojer, R. Rüttinger, *Angew. Chem*, 1959. **71**: p. 176.
41. W. F. Brill, N.I., *J. Org. Chem*, 1964. **29**(710).
42. *Abundance of elements in the earth's crust and in the sea*. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 97th edition, 2016–2017: p. 14-17.
43. Tchounwou, P.B., Yedjou, C. G., Patlolla, A. K., & Sutton, D. J., *Heavy metal toxicity and the environment*. *Experientia supplementum*, 2012. **101**: p. 133-164.
44. Klapars, A., X. Huang, and S.L. Buchwald, *A General and Efficient Copper Catalyst for the Amidation of Aryl Halides*. *Journal of the American Chemical Society*, 2002. **124**(25): p. 7421-7428.
45. Manthiram, K., B.J. Beberwyck, and A.P. Alivisatos, *Enhanced Electrochemical Methanation of Carbon Dioxide with a Dispersible Nanoscale Copper Catalyst*. *Journal of the American Chemical Society*, 2014. **136**(38): p. 13319-13325.

46. Cristina Della Pina, E.F., Michele Rossi, *Highly selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde catalyzed by bimetallic gold–copper catalyst*. *Journal of Catalysis*, 2008. **260**(2): p. 384–386.
47. Zhang, R., Tang, R. *Expanded graphite supported copper catalyst for effective oxidation of cyclohexene with molecular oxygen under mild conditions*. *J Mater Sci* 51, 5802–5810 (2016).
48. Santibañez, L. Escalona, N. Torres, J. Kremer, C. Cancino, P. Spodine, E. *Cu^{II}- and Co^{II}-Based MOFs: {[La₂Cu₃(μ-H₂O)(ODA)₆(H₂O)₃]·3H₂O}_n and {[La₂Co₃(ODA)₆(H₂O)₆]·12H₂O}_n. The Relevance of Physicochemical Properties on the Catalytic Aerobic Oxidation of Cyclohexene*. *Catalysis*, 2020,10, 589,1-11.
49. Jiang, D., Mallat, T., Meier, D. M., Urakawa, A., & Baiker, A. (2010). *Copper metal–organic framework: Structure and activity in the allylic oxidation of cyclohexene with molecular oxygen*. *Journal of Catalysis*, 270(1), 26–33. doi:10.1016/j.jcat.2009.12.002.
50. Fu, Y., Sun, D., Qin, M., Huang, R., & Li, Z. (2012). *Cu(ii)-and Co(ii)-containing metal–organic frameworks (MOFs) as catalysts for cyclohexene oxidation with oxygen under solvent-free conditions*. *RSC Advances*, 2(8), 3309. doi:10.1039/c2ra01038k.
51. Titinchi, S. J. J., Von Willingh, G., Abbo, H. S., & Prasad, R. (2015). *Tri- and tetradentate copper complexes: a comparative study on homogeneous and heterogeneous catalysis over oxidation reactions*. *Catalysis Science & Technology*, 5(1), 325–338. doi:10.1039/c4cy00915k
52. Ünver, H., & Kani, I. (2018). *Homogeneous oxidation of alcohol and alkene with copper (II) complex in water*. *Journal of Chemical Sciences*, 130(4). doi:10.1007/s12039-018-1439-y
53. Benito-Garagorri, D. Becker, E. Wiedermann, J. Lackner, W. Pollak, M. Mereiter, K. Kisala, J. Kirchner, K. *Achiral and Chiral Transition Metal Complexes with Modularly Designed Tridentate PNP Pincer-Type Ligands Based on N-Heterocyclic Diamine*. *Organometallics* 2006, 25, 1900–1913.
54. Sariöz, Ö., Malgaç, B., Sürme, Y., İlk, S., & Karaarslan, M. (2018). *Studies on heavy metal removal efficiency and antibacterial activity of 2-(diphenylphosphino)aminopyridine*. *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 37(1), 53-60.
55. Cai, X. Wang, H. Zhang, Q. Tong, J. Lei, Z. *Magnetically recyclable core–shell Fe₃O₄@chitosan-Schiff base complexes as efficient catalysts for aerobic oxidation of cyclohexene under mild conditions*. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2014, 383-384, 217-224.
56. Li, Y. Zhou, X. Ji, H. *Cocatalytic effect of cobalt acetate on aerobic cyclohexene oxidation catalyzed by manganese porphyrin*. *Catalysis Communications* 2012, 27, 169-173.
57. Denekamp, I. Antens, M. Slot, T. Rothenberg, G. *Selective catalytic oxidation of cyclohexene with molecular oxygen: radical versus nonradical pathways*. *ChemCatChem* 2018, 10, 1035-1041.
58. Martín, C., Muñoz-Molina, J. M., Locati, A., Alvarez, E., Maseras, F., Belderrain, T. R., & Pérez, P. J. (2010). *Copper(I)–Olefin Complexes: The Effect of the Trispyrazolylborate Ancillary Ligand in Structure and Reactivity*. *Organometallics*, 29(16), 3481–3489. doi:10.1021/om1002705
59. Carroll, M. P., & Guiry, P. J. (2014). *P,N ligands in asymmetric catalysis*. *Chem. Soc. Rev.*, 43(3), 819–833. doi:10.1039/c3cs60302d
60. Yin, C., Yang, Z., Li, B., Zhang, F., Wang, J., & Ou, E. (2009). *Allylic Oxidation of Cyclohexene with Molecular Oxygen Using Cobalt Resinate as Catalyst*. *Catalysis Letters*, 131(3-4), 440–443. doi:10.1007/s10562-009-9886-1.
61. Fu, Y., Sun, D., Qin, M., Huang, R., & Li, Z. (2012). *Cu(ii)-and Co(ii)-containing metal–organic frameworks (MOFs) as catalysts for cyclohexene oxidation with oxygen under solvent-free conditions*. *RSC Advances*, 2(8), 3309. doi:10.1039/c2ra01038k

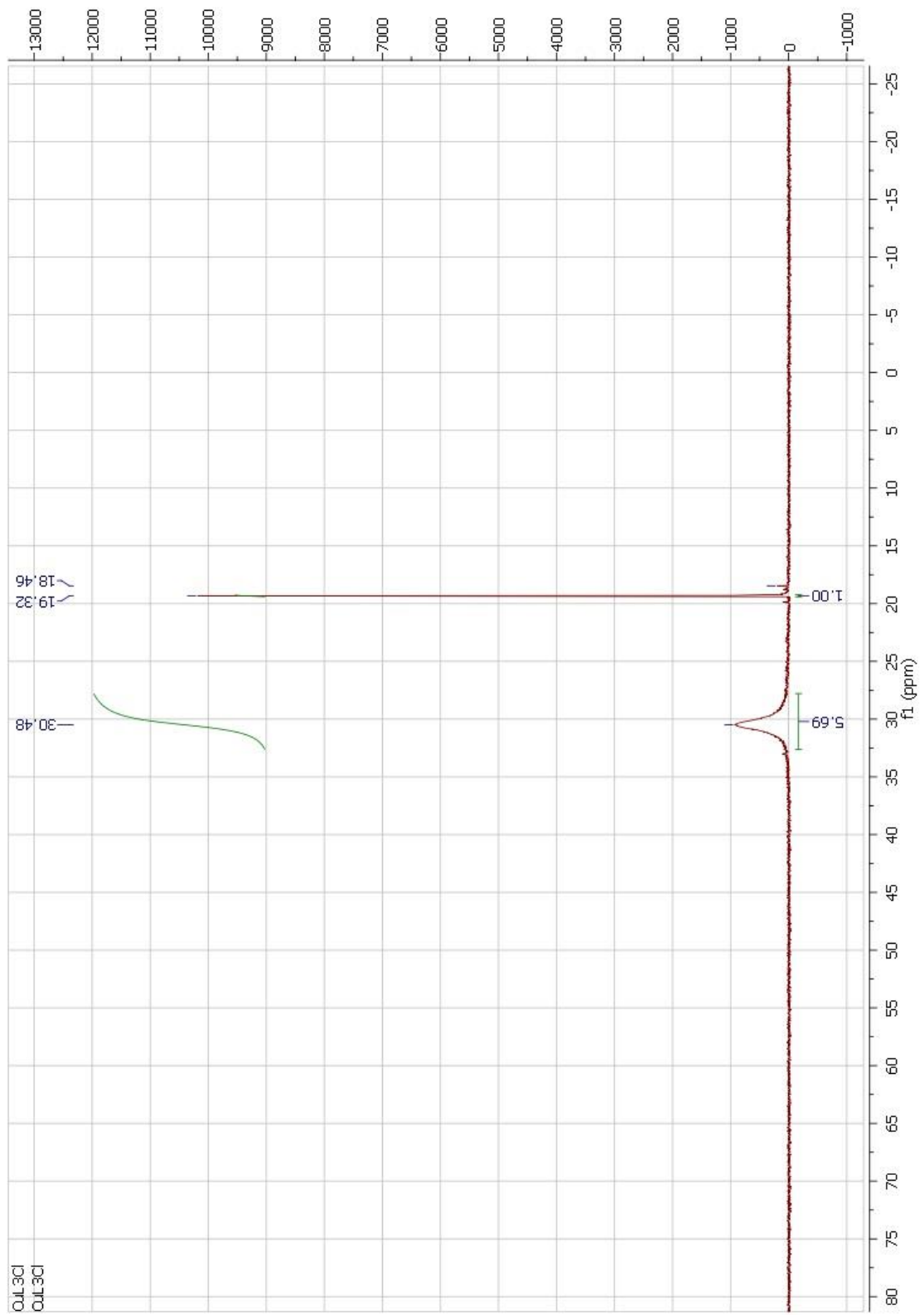
62. Cancino, P., Santibañez, L., Fuentealba, P., Olea, C., Vega, A., & Spodine, E. (2018). Heterometallic CuII/LnIII polymers active in the catalytic aerobic oxidation of cycloalkenes under solvent-free conditions. *Dalton Transactions*. doi:10.1039/c8dt01913d

8 Material Suplementario

8.1 ^1H -RMN y ^{31}P -RMN del complejo CuL_3Cl

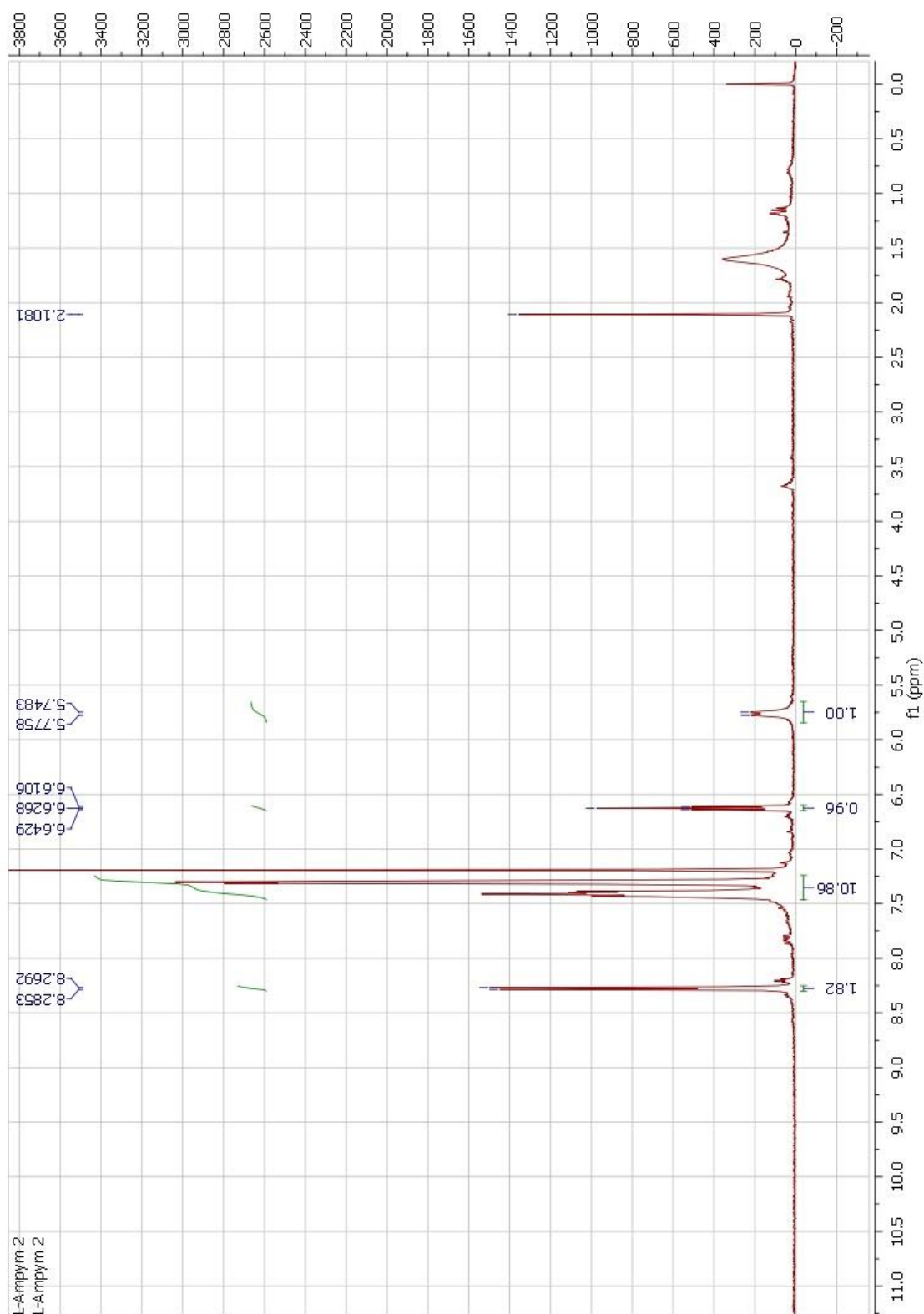


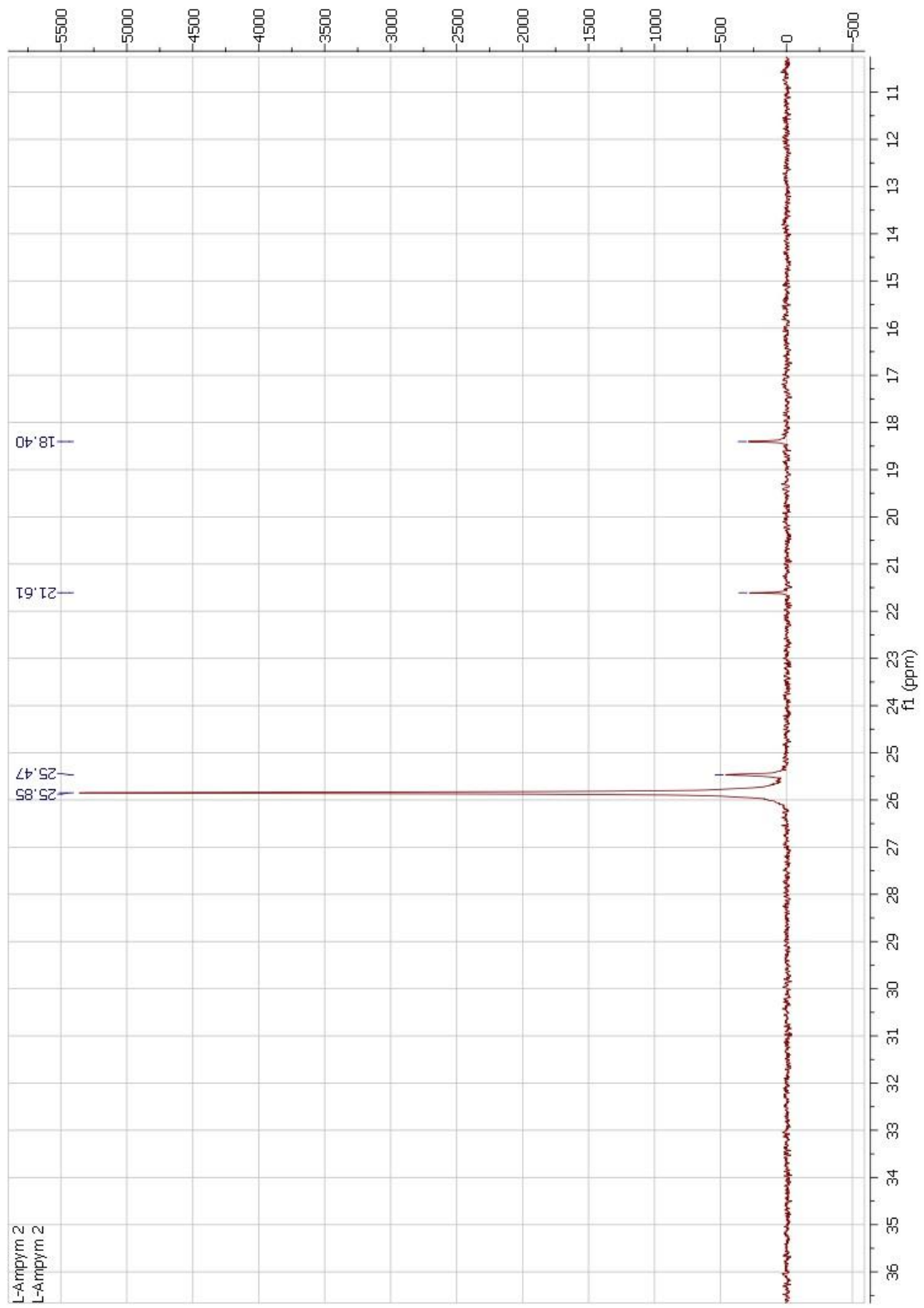
^1H -RMN del complejo CuL_3Cl .



^{31}P -RMN del complejo CuL_3Cl .

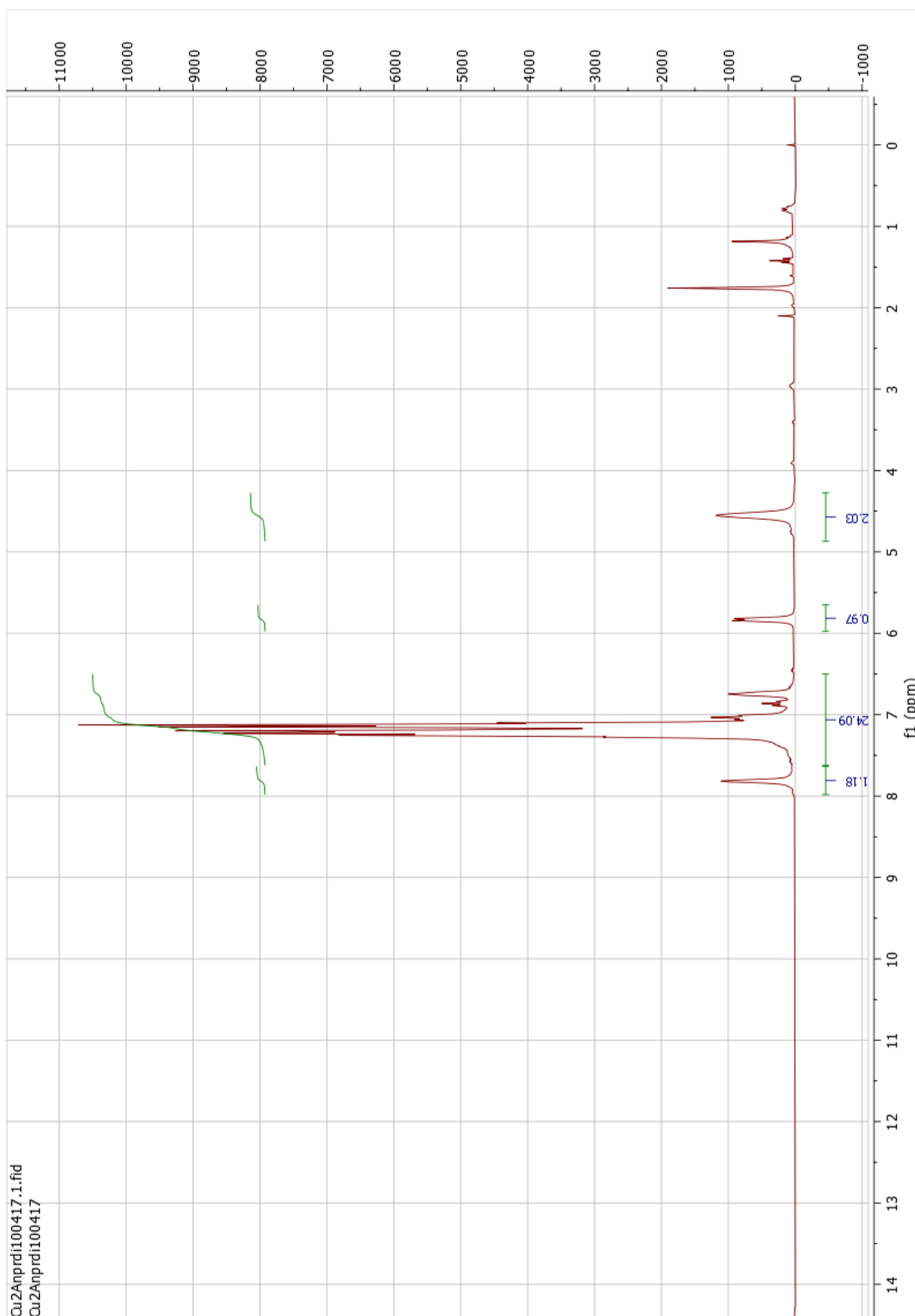
8.2 ^1H -RMN y ^{31}P -RMN del ligando L3



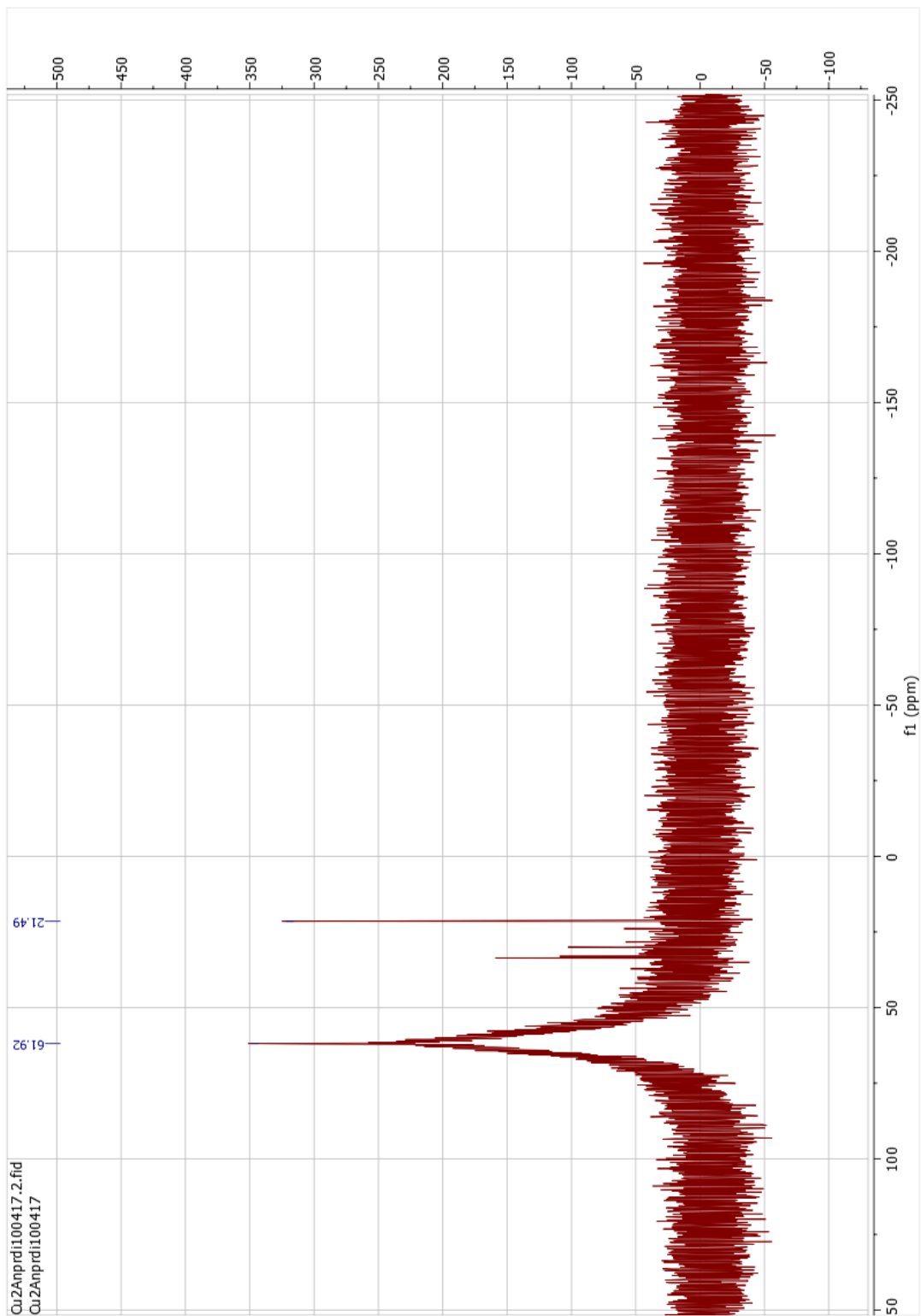


^{31}P -RMN del ligando L3.

8.3 ^1H -RMN y ^{31}P -RMN del Complejo CuL2Cl

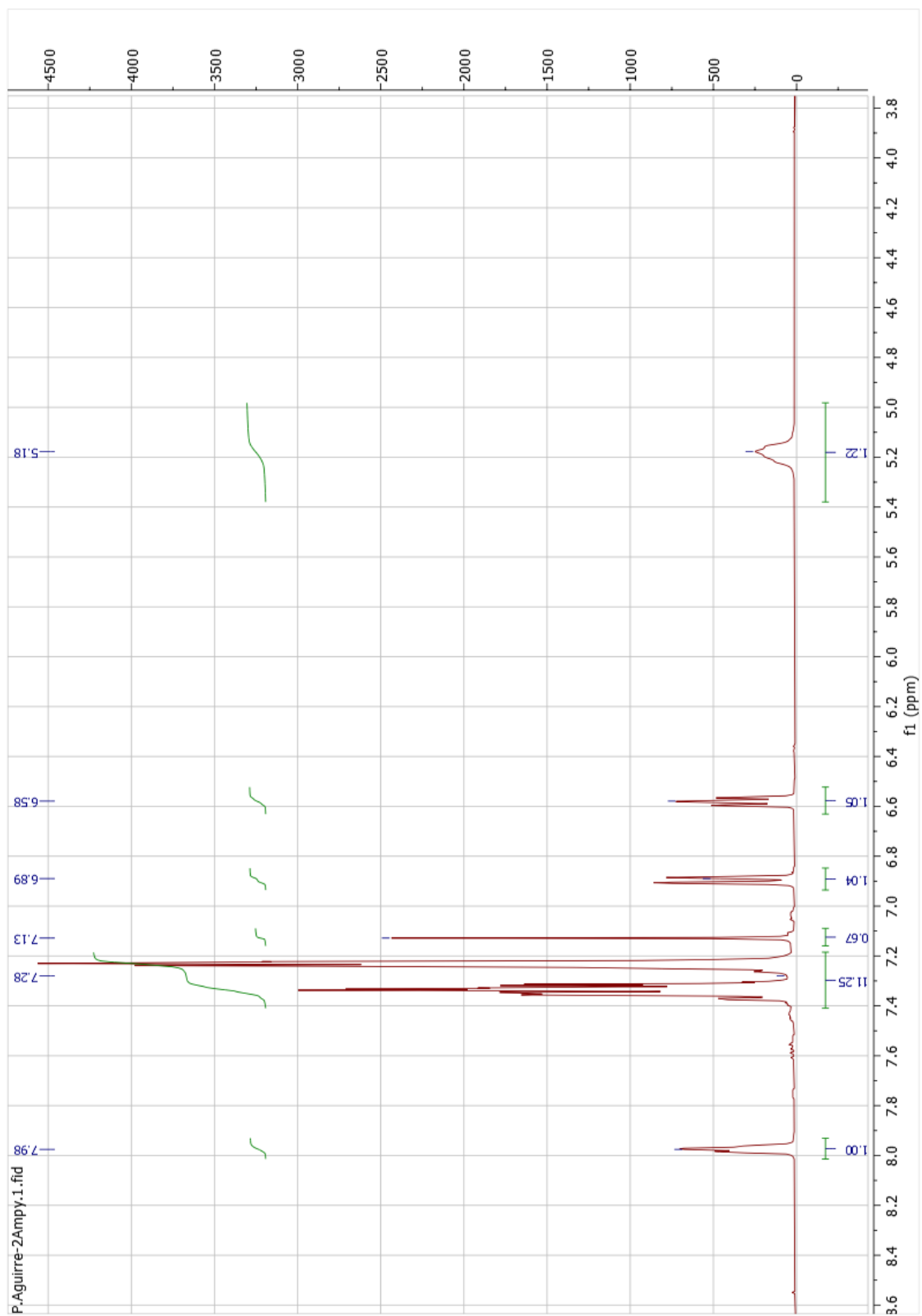


^1H -RMN del complejo CuL2Cl



^{31}P -RMN del complejo CuL_2Cl

8.4 ^1H -RMN y ^{31}P -RMN del Ligando L2



^1H -RMN del ligando L2.



^{31}P -RMN del ligando L2.