

UNIVERSIDAD DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS



***HIDROGENACIÓN DE FURFURAL CATALIZADA POR COMPLEJOS
DE RUTENIO (II) CON LIGANDOS FÓSFORO NITRÓGENO***

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

SEBASTIÁN GONZALO PARRA MELIPAN

Director de Tesis: Dr. Pedro Aguirre Álvarez

Santiago-CHILE

Septiembre 2019

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

SEBASTIÁN GONZALO PARRA MELIPAN

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

Director de Tesis:

Dr. Pedro Aguirre Álvarez

Comisión Evaluadora de Tesis:

Dra. Evgenia Spodine S.

Dr. Sergio Moya D.

Agradecimientos

Quiero partir agradeciendo a mi familia. Mis padres Gerardo y Gloria, que se lo mucho que se sacrificaron para que yo pudiera sacar esto adelante. A mis hermanos Benjamín y María Paz por aguantar las mañas que uno tiene en la casa. A mis muchos tíos y primos por haber confiado en mi persona, alentarme en conseguir mi carrera, y apoyarme en lo que cada uno pudiera. A mis abuelos paternos Herminda y Gerardo por estar siempre atentos aun cuando no los veo mucho. Y a mi abuelos maternos Clementina y José, los cuales nunca olvidare, sé que siempre estarán conmigo.

Agradecer también a los muchos amigos que me ha dado la universidad: Belén Hernández, José Herrera, Iván Farias, Edgardo González, Ahirton Contreras, Oliver Spolmann, Flavia Rodríguez, Felipe Hernández, Max González y Elías Inzunza. Lo comido y reído no nos lo quitara nadie, es siempre un agrado compartir con ustedes y sé que una vez terminado este proceso seguiremos compartiendo una gran amistad.

A Ignacio Silva y Freddy Candia, quienes han sido grandes amigos desde el colegio, juntándonos uno que otro fin de semana, jugando una pichanga, compartiendo unos bebestibles, saliendo de la ciudad para relajarse algunos días. Les agradezco desde el fondo la amistad que me han brindado todos estos años, son una grandes personas con quienes siempre se puede contar.

A Valentina Medina, una gran amiga, que por cosas de estudio y uno que otro problema por ahí, no nos hemos podido ver muy seguido, pero sé que cuento con ella cada vez que tengo un problema, y es una de las personas que más se alegró cuando supo que estaba por terminar.

Al CSD Estrella Roja y los cabros que lo componen, en especial al Nachito, al Pipe Diaz, y al Spencer. Gracias por todos esos abrazos de gol y alegrías que nos deja el futbol y el club, que en verdad llegaron en el momento justo.

Como olvidar los cafés de la mañana con la profe Jacquie y la profe Loreto, gracias por todas esas risas mañaneras que hacían que uno partiera el día de la mejor manera, bien despierto y alegre.

Al profe Chago quien nos dejó de manera repentina. Pero que siempre nos apoyó en el trabajo que hacíamos todos en el laboratorio y nos dejó una que otra maña que ahora tenemos nosotros al momento de enseñar.

Al laboratorio L-407 en especial a Gonzalo Valdebenito, caruchita, por ser más que un mentor y compañero de laboratorio, hoy ya es un gran amigo, en quien puedo confiar si es que tengo algún problema o alguna duda ya sea dentro o fuera del laboratorio. También a Tiare Moreno, la perro bomba, por todas las tallas, el buen humor y la capacidad de aguantarnos de las bromas que le hacemos con Gonzalo. A Braulio Aranda, el monito, por ser un gran pilar aun cuando ya no es parte oficial del laboratorio, siempre nos ayuda o nos da recomendaciones desde el campo (Temuco). Agradecer también a Vicente López, el Vícho, por ser uno de los pocos que capta mis tallas flaites y por hacernos reír con sus reacciones de colores raros (nunca olvidaremos el producto que tenía que ser blanco y te dio rosado). A Eryck García, Sofia Ramírez, Nathaly Godoy y Patricio Cancino con quienes también he compartido muy gratos momentos en el laboratorio mientras se trabaja.

Y, por último, agradecer a mi director de tesis, Dr. Pedro Aguirre, quien fue un apoyo fundamental para el desarrollo de este trabajo, y que no tan solo me formo como un profesional, sino que también como una gran persona como lo es él. Gracias por siempre tender una mano y ser un gran amigo con quien siempre se puede contar. De corazón espero que se cumplan todos sus objetivos, pues se los merece.

INDICE DE CONTENIDOS

	Pág.
1. Introducción.	1
1.1. Biomasa.	1
1.2. Ligandos Fósforo-Nitrógeno.	12
1.3. Actividad y selectividad.	14
2. Hipótesis.	15
3. Objetivo general.	16
3.1. Objetivos específicos.	16
4. Materiales y métodos .	17
4.1. Materiales y reactivos.	17
4.2. Instrumental.	17
4.3. Síntesis de ligandos .	18
4.3.1. Síntesis de N-(difenilfosfino)-2-aminopiridina (L1).	20
4.3.2. Síntesis del ligando N-(difenilfosfino)-2-aminopirimidina (L2).	22
4.3.3. Síntesis de 2-[(difenilfosfino)metil] piridina (L3).	23
4.3.3.1. Síntesis 2-[(trimetilsilil)metil]piridina.	23
4.3.3.2. Síntesis de 2-[(difenilfosfino)metil] piridina.	24
4.3.4. Síntesis de 2-[(difenilfosfino)etil] piridina (L4).	26

	Pág.
4.3.4.1. Síntesis difenilfosfina.	26
4.3.4.2. Síntesis de 2-[(difenilfosfino)etil] piridina.	27
4.3.5. Síntesis de 8-difenilfosfino quinolina (L5).	29
4.3.5.1. Síntesis de difenilfosfuro de litio.	29
4.3.5.2. Síntesis de 8-difenilfosfino quinolina.	30
4.3.6. Síntesis de <i>N,N</i> -bis(difenilfosfino)-2-aminopirimidina (L6).	32
4.4. Análisis elemental de los ligandos fósforo-nitrógeno.	34
4.5. Síntesis de complejos de rutenio (II).	35
4.5.1. Síntesis precursor de rutenio $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2$.	35
4.5.2. Síntesis complejos de rutenio (II).	36
4.5.3. Complejo <i>cis</i> -dicloro- <i>cis-bis</i> -(<i>N</i> -(difenilfosfino)-2-aminopiridin) rutenio (II) (Ru1).	37
4.5.4. Complejo <i>cis</i> -dicloro- <i>cis-bis</i> -(<i>N</i> -(difenilfosfino)-2-aminopirimidin) rutenio (II) (Ru2).	38

	Pág.
4.5.5. Complejo <i>cis</i> -dicloro- <i>cis-bis</i> -2-[(difenilfosfino)metil] piridin rutenio (II) (Ru3).	39
4.5.6. Complejo <i>trans</i> -dicloro- <i>trans-bis</i> -2-[(difenilfosfino)etil] piridin rutenio (II) (Ru4).	40
4.5.7. Complejo <i>cis</i> -dicloro- <i>cis-bis</i> -8-(difenilfosfino) quinolin rutenio (II) (Ru5).	41
4.5.8. Complejo <i>trans</i> -dicloro- <i>bis-N,N-bis</i> (difenilfosfino)(piridin-2-il)metamina rutenio (II) (Ru6).	42
4.6 Caracterización de los complejos de rutenio (II) sintetizados.	43
4.6.1. Discusión de la caracterización de los complejos por espectroscopia de resonancia magnética nuclear.	43
4.6.2 Análisis elemental de los complejos de rutenio (II) que contienen los ligandos P-N sintetizados.	44
5. Resultados.	46
5.1. Transferencia de hidrógeno.	46
5.1.1. Hidrogenación catalítica de furfural.	46
5.1.2. Optimización de condiciones.	49

	Pág.
5.1.3. Efecto del ligando auxiliar.	53
5.2. Actividad catalítica en hidrogenación de furfural catalizada por compuestos de rutenio (II), empleando 2-propanol como dador de hidrógeno.	55
5.3. Actividad catalítica en hidrogenación de furfural catalizada por compuestos de rutenio (II) empleando ácido fórmico como dador de hidrógeno.	59
5.4. Gota de mercurio.	61
5.5. Efecto de los ligandos P-N en los complejos de rutenio (II) que catalizan la reacción de hidrogenación de furfural.	62
5.6. Mecanismo de hidrogenación de furfural catalizada por complejos de rutenio (II) con ligandos P-N.	64
6. Conclusiones.	68
7. Bibliografía.	70
8. Anexos.	78

ÍNDICE DE ESQUEMAS

	Pág.
Esquema 1. Materias primas y derivados de biomasa para la conversión de biocombustibles.	3
Esquema 2. Furfural como plataforma química.	5
Esquema 3. Diagrama de las fases de la reacción en catálisis homogénea y heterogénea.	7
Esquema 4. Ciclo catalítico para la hidrogenación de carbonilos mediante transferencia de hidrógeno, utilizando un alcohol como fuente de hidrógeno.	8
Esquema 5. Estudio del comportamiento catalítico del precursor de rutenio (II) en la hidrogenación de furfural.	10
Esquema 6. Reacción general de hidrogenación de carbonilos.	11
Esquema 7. Síntesis de ligando P-N con grupo amino mono sustituido (ejemplo: <i>N</i> -(difenilfosfino)-2-aminopiridina (L1)).	20
Esquema 8. Síntesis de 2-(trimetilsilil)picolina.	24
Esquema 9. síntesis del ligando 2-[(difenilfosfino)metil] piridina.	25
Esquema 10. Síntesis de la difenilfosfina.	27
Esquema 11. Síntesis del ligando 2-[(difenilfosfino)etil]piridina.	28

	Pág.
Esquema 12. Síntesis del difenilfosfuro de litio.	29
Esquema 13. Síntesis del ligando 8-difenilfosfino quinolina.	30
Esquema 14. Síntesis del ligando <i>N,N</i> -bis(difenilfosfino)-2-aminopirimidina.	32
Esquema 15. Síntesis precursor de rutenio (II).	36
Esquema 16. Esquema general de síntesis para la obtención de los complejos de Ru (II) con ligandos P-N (ejemplo: <i>cis</i> -dicloro- <i>cis-bis</i> -2-(difenilfosfinoaminopiridin) rutenio (II) (II)).	37
Esquema 17. Determinación de los productos de hidrogenación mediante cromatografía gaseosa.	47
Esquema 18. Mecanismo de reacción de la reacción de Cannizzaro.	58
Esquema 19. Productos de interés a partir del ácido 2-furoico.	59
Esquema 20. Activación de los complejos de rutenio (II) que contienen ligandos P-N por ácido fórmico.	65
Esquema 21. Ciclo catalítico propuesto para la hidrogenación de furfural en medio ácido con HCOOH.	66

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Ejemplos de ligandos monofosfinas.	12
Figura 2. Ejemplos de ligandos difosfinas.	12
Figura 3. Ejemplos de ligandos fósforo-nitrógeno.	14
Figura 4. Ligandos P-N propuestos.	19
Figura 5. Ligando <i>N</i> -(difenilfosfino)-2-aminopiridina (L1).	21
Figura 6. Ligando <i>N</i> -(difenilfosfino)-2-aminopirimidina (L2).	22
Figura 7. Ligando 2-[(difenilfosfino)metil] piridina (L3).	25
Figura 8. Ligando 2-[(difenilfosfino)etil]piridina (L4).	28
Figura 9. Ligando 8-difenilfosfino quinolina (L5).	31
Figura 10. Ligando <i>N,N</i> -bis(difenilfosfino)-2-aminopirimidina (L6).	33
Figura 11. Complejo <i>cis</i> -dicloro- <i>cis-bis</i> -(<i>N</i> -(difenilfosfino)-2-aminopiridin) rutenio (II) (Ru1).	37
Figura 12. Complejo <i>cis</i> -dicloro- <i>cis-bis</i> -(<i>N</i> -(difenilfosfino)-2-aminopirimidin) rutenio (II) (Ru2).	38
Figura 13. Complejo <i>cis</i> -dicloro- <i>cis-bis</i> -2-[(difenilfosfino)metil] piridin rutenio (II) (Ru3).	39

	Pág.
Figura 14. Complejo <i>trans</i> -dicloro- <i>trans</i> - <i>bis</i> -2-[(difenilfosfino)etil] piridin rutenio (II) (Ru4).	40
Figura 15. Complejo <i>cis</i> -dicloro- <i>cis</i> - <i>bis</i> -8-(difenilfosfino) quinolin rutenio (II) (Ru5).	41
Figura 16. Complejo <i>trans</i> -dicloro- <i>bis</i> - <i>N,N</i> - <i>bis</i> (difenilfosfino)(piridin-2-il)metamina rutenio (II) (Ru6).	42
Figura 17. Complejos de rutenio (II) con ligandos fósforo-nitrógeno obtenidos.	44
Figura 18. Grafico del programa cromatográfico utilizado.	48
Figura 19. Reacción de Cannizzaro.	58

ÍNDICE DE TABLAS.

	Pág.
Tabla 1. Antecedentes de catalizadores heterogéneos y homogéneos utilizados en la reacción de hidrogenación de furfural.	10
Tabla 2. Antecedentes de catalizadores homogéneos utilizados en reacciones de hidrogenación de moléculas que contengan un grupo carbonilo.	11
Tabla 3. Análisis elemental de los ligandos fósforo-nitrógeno.	34
Tabla 4. Análisis elemental complejos de rutenio (II) con ligandos P-N.	45
Tabla 5. Programa cromatográfico para la reacción de hidrogenación de furfural.	47
Tabla 6. Tiempo de retención para los posibles productos de la reacción de hidrogenación de furfural.	48
Tabla 7. Hidrogenación de furfural utilizando el complejo Ru ₂ .	50
Tabla 8. Hidrogenación de furfural catalizada por el complejo de rutenio Ru ₂ utilizando 2-propanol en medio básico como fuente de hidrógeno.	52
Tabla 9. Efecto del ligando auxiliar sobre la hidrogenación de furfural catalizada por el complejo de rutenio Ru ₂ utilizando 2-propanol como fuente de hidrógeno.	54

	Pág.
Tabla 10. Hidrogenación de furfural catalizada por los complejos de rutenio (II) sintetizados anteriormente, utilizando 2-propanol como fuente de hidrógeno.	55
Tabla 11. Influencia del aumento base en la hidrogenación de furfural catalizada por complejos de rutenio (II) utilizando 2-propanol como fuente de hidrógeno.	56
Tabla 12. Hidrogenación de furfural en medio ácido (HCOOH para dar el medio ácido y como fuente de hidrógeno).	60
Tabla 13. Experimento de la gota de mercurio.	61

INDICE DE ECUACIONES

	Pág.
Ecuación 1. Turnover number (TON).	14
Ecuación 2. Turnover frequency (TOF).	15

LISTA DE ABREVIATURAS

AcOH	Ácido acético.
AE	Análisis elemental.
B/C	Relación base/catalizador.
CDCl ₃	Cloroformo deuterado.
CH ₂ Cl ₂	Diclorometano.
CO	Monóxido de carbono.
C-P	Enlace carbono-fósforo.
DMF	N,N-dimetilformamida.
Et ₃ N	Trietilamina.
FH	Fuente de hidrógeno.
FH/S	Relación fuente de hidrógeno/sustrato.
GC	Cromatografía gaseosa.
GC-FID	Cromatografía gaseosa con detector de ionización de llama.
GC-MS	Cromatografía gaseosa acoplada a espectroscopia de masas.
M	Molar.
MeOD	Metanol deuterado.
MeOH	Metanol.
M-H	Metal-hidruro.
Na ₂ CO ₃	Carbonato de sodio
Na ₂ SO ₄	Sulfato de sodio
NaOH	Hidróxido de sodio
n-BuLi	n-Butil litio
P H ₂	Presión de hidrógeno
P-N	Fósforo-nitrógeno
PPh ₂ Cl	Clorodifenilfosfina

PPh ₃	Trifenilfosfina
Rpm	Revoluciones por minuto
RuCl ₂ (PPh ₃) ₃	Diclorotris(trifenilfosfino)rutenio (II)
RuCl ₃ ·3H ₂ O	Cloruro de rutenio (III) trihidratado
Ru-H	Rutenio hidruro
S/C	Relación sustrato/catalizador
TH	Transferencia de hidrógeno
THF	Tetrahidrofurano
TOF	<i>Turnover</i> frequency, frecuencia de recambio del sistema catalítico.
Tol	Tolueno
TON	<i>Turnover</i> number, número de conversión del sistema catalítico.
¹ H-RMN	Resonancia magnética nuclear de protones.
³¹ P-RMN	Resonancia magnética nuclear de fósforo.
δ	Desplazamiento químico
<i>J</i>	Constante de acoplamiento
Hz	Hertz
T	Temperatura
t	Tiempo

Resumen

En este trabajo se sintetizaron y caracterizaron una serie de compuestos de rutenio (II) con ligandos fósforo-nitrógeno, los cuales fueron probados como catalizadores homogéneos en la reacción de hidrogenación de furfural.

Esta reacción es de gran interés hoy en día, debido a que el furfural es considerado un compuesto plataforma obtenido a partir de fuentes renovables, del cual podemos generar una gran cantidad de productos con un alto valor agregado, ya que estos pueden ser utilizados para obtención de hidrocarburos lineales (combustibles) y *chemicals*.

Basándose en estos antecedentes, se desarrolló la síntesis de los ligandos fósforo-nitrógeno: N-(difenilfosfino)-2-aminopiridina (L1), N-(difenilfosfino)-2-aminopirimidina (L2), 2-(difenilfosfino)metilpiridina (L3), 2-(2-(difenilfosfino))etilpiridina (L4), 8-(difenilfosfino)quinolina (L5) y *N,N'*-bis(difenilfosfino)(piridin-2-il)metanamina (L6). Los ligandos obtenidos fueron caracterizados por la técnica de espectroscopía de resonancia magnética nuclear de ^1H -RMN y ^{31}P -RMN y análisis elemental. Una vez obtenidos se utilizaron para sintetizar una serie de compuestos de rutenio (II).

Los complejos de rutenio (II) obtenidos fueron los siguientes: *cis*-dicloro-*cis-bis*-(*N*-(difenilfosfino)-2-aminopiridin) rutenio (II) (Ru1), *cis*-dicloro-*cis-bis*-(*N*-(difenilfosfino)-2-aminopirimidin) rutenio (II) (Ru2), *cis*-dicloro-*cis-bis*-2-[(difenilfosfino)metil] piridin rutenio (II) (Ru3), *trans*-dicloro-*trans-bis*-2-[(difenilfosfino)etil] piridin rutenio (II) (Ru4), *cis*-dicloro-*cis-bis*-8-(difenilfosfino)quinolin rutenio (II) (Ru5) y *trans*-dicloro-*bis-N,N-bis*(difenilfosfino)(piridin-2-il)metamina rutenio (II) (Ru6). Todos los complejos de rutenio (II) fueron obtenidos a partir del precursor $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2$ y fueron caracterizados por espectroscopía de resonancia magnética nuclear de ^1H -RMN y ^{31}P -RMN y por análisis elemental.

Una gran parte de los complejos de rutenio (II) sintetizados fueron estudiados como catalizadores en la reacción de hidrogenación de furfural por transferencia de hidrógeno por dos vías. La primera utilizando 2-propanol como fuente de hidrógeno, donde se observó una alta conversión, pero baja selectividad. Donde

más tarde se comprobó que en estas condiciones el catalizador no es efectivo y predomina la reacción de Cannizzaro.

En la segunda vía, al utilizar ácido fórmico como fuente de hidrógeno, los complejos de rutenio (II) con ligandos fósforo-nitrógeno mostraron ser activos y selectivos, en la hidrogenación de furfural, obteniendo en algunos casos conversiones del 100% con furfural alcohol como único producto, para una relación sustrato/catalizador de 200/1.

Abstract

In this work, a series of ruthenium (II) compounds with phosphorus-nitrogen ligands were synthesized and characterized, which were tested as homogeneous catalysts in the furfural hydrogenation reaction.

This reaction is of great interest today, because furfural is considered a platform compound obtained from renewable sources, from which we can generate many products with a high added value, since these can be used to obtain of linear hydrocarbons (fuels) and chemicals.

Based on this background, the synthesis of phosphorus-nitrogen ligands was developed: *N*-(diphenylphenylphosphino)-2-aminopyridine (L1), *N*-(diphenylphenylphosphino)-2-aminopyrimidine (L2), 2-(diphenylphenylphosphino)-methylpyridine (L3), 2-(2-(diphenylphosphino))-ethylpyridine (L4), 8-(diphenylphosphino)quinoline (L5) and *N,N'*-bis(diphenylphosphino)-(pyridin-2-yl)methanamine (L6). The ligands obtained were characterized by the technique of nuclear magnetic resonance spectroscopy of ¹H-NMR and ³¹P-NMR and elemental analysis. Once obtained, they were used to synthesize a series of ruthenium (II) compounds.

The ruthenium (II) complexes obtained were the following: *cis*-dichloro-*cis-bis*-(*k*-(diphenylphosphino)-2-aminopyridin) ruthenium (II) (Ru1), *cis*-dichloro-*cis-bis*-(*N*-(diphenylphosphino)-2-aminopyrimidin) ruthenium (II) (Ru2), *cis*-dichloro-*cis-bis*-2-[(diphenylphosphino)methyl]pyridine ruthenium (II) (Ru3), *trans*-dichloro-*trans-bis*-2-[(diphenylphosphino)ethyl] pyridine ruthenium (II) (Ru4), *cis*-dichloro-*cis-bis*-8-(diphenylphosphino)quinolin ruthenium (II) (Ru5) and *trans*-dichloro-*bis-N,N'*-*bis*(diphenylphosphino)-(pyridin-2-yl)methane ruthenium (II) (Ru6). All ruthenium (II) complexes were obtained from the Ru(PPh₃)₃Cl₂ precursor and were characterized by ¹H-NMR and ³¹P-NMR nuclear magnetic resonance spectroscopy and elemental analysis.

A large part of the synthesized ruthenium (II) complexes were studied as catalysts in the hydrogenation reaction of furfural by hydrogen transfer in two ways. The first using 2-propanol as a source of hydrogen, where high conversion was

observed, but low selectivity. Where it was later found that under these conditions the catalyst is not effective and the Cannizzaro reaction predominates.

In the second way, when using formic acid as a source of hydrogen, the ruthenium (II) complexes with phosphorus-nitrogen ligands showed to be active and selective, in the hydrogenation of furfural, obtaining in some cases 100% conversions with furfuryl alcohol as single product, for a substrate/catalyst ratio of 200/1.

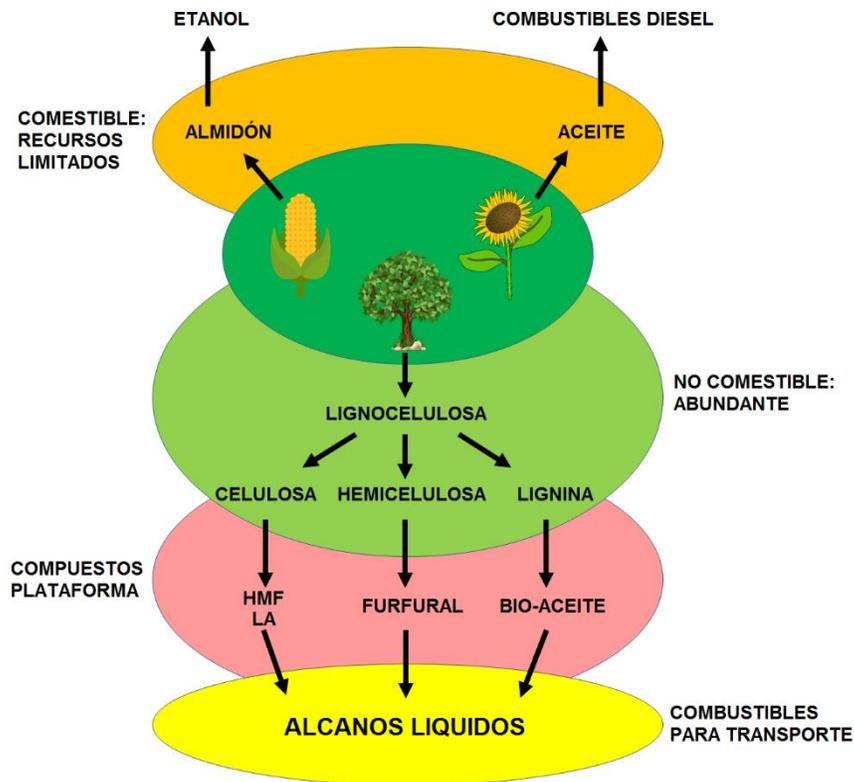
1. Introducción.

1.1. Biomasa.

Uno de los focos principales de la investigación en procesos químicos, es el uso de tecnologías más limpias que reduzcan el impacto medioambiental generado principalmente por las industrias. Para ello se han definido diversas líneas de acción, las cuales se encuentran resumidas en los llamados “12 principios de la Química Verde”. Estos principios se centran principalmente en el desarrollo de nuevas metodologías, las cuales sean capaces de aprovechar de manera más eficaz las materias primas y la energía, así como también minimizar la generación de residuos y el uso de sustancias peligrosas tanto para seres humanos como para el medio ambiente [1-4]. Entre los desafíos que se presentan en la búsqueda de nuevas tecnologías, se encuentran la reducción del consumo de derivados del petróleo y combustibles fósiles, esto debido a que son una fuente no renovable de energía y químicos, cuyas reservas se encuentran en descenso progresivo, [5]. En este sentido, la biomasa aparece como una de las opciones más prometedoras, ya que sus fuentes son renovables y en muchos casos son consideradas como desechos de otros procesos tanto químicos como industriales. Por lo mismo, en los últimos años se han realizados numerosos estudios con el objetivo de convertir esta biomasa en diversos compuestos de interés para la industria o como biocombustibles [6-9].

Alonso y colaboradores realizaron un estudio que muestra que los derivados de la biomasa lignocelulósica son una de las materias primas más atractivas para la obtención de biocombustibles, pues, como podemos ver en el esquema 1, proviene de fuentes que no son comestibles y que en su mayoría son desechos generados en la industria forestal. Esta lignocelulosa puede ser fragmentada y posteriormente refinada, obteniéndose sustratos que pueden generar productos de interés comercial. De entre todos los sustratos que provienen de la biomasa lignocelulósica una de las que presenta mayor interés es el furfural, el cual ha sido seleccionado por el departamento de energía de Estados Unidos como uno de los 30 compuestos plataforma derivados de biomasa por diversos indicadores como son: disposición de la materia prima, costo del proceso, complejidad técnica y su potencial de mercado [10].

El furfural puede ser obtenido por diferentes vías, principalmente por la hidrólisis y deshidratación de xilano, el cual se encuentra en altas cantidades en la hemicelulosa, y que, a su vez, se encuentra en grandes cantidades de la biomasa lignocelulósica (25-35 %). De 1000 kg de residuos madereros se pueden obtener por diferentes vías alrededor de 92 kg de furfural, 42 kg de ácido acético y 172 litros de bioetanol, entre otros productos.



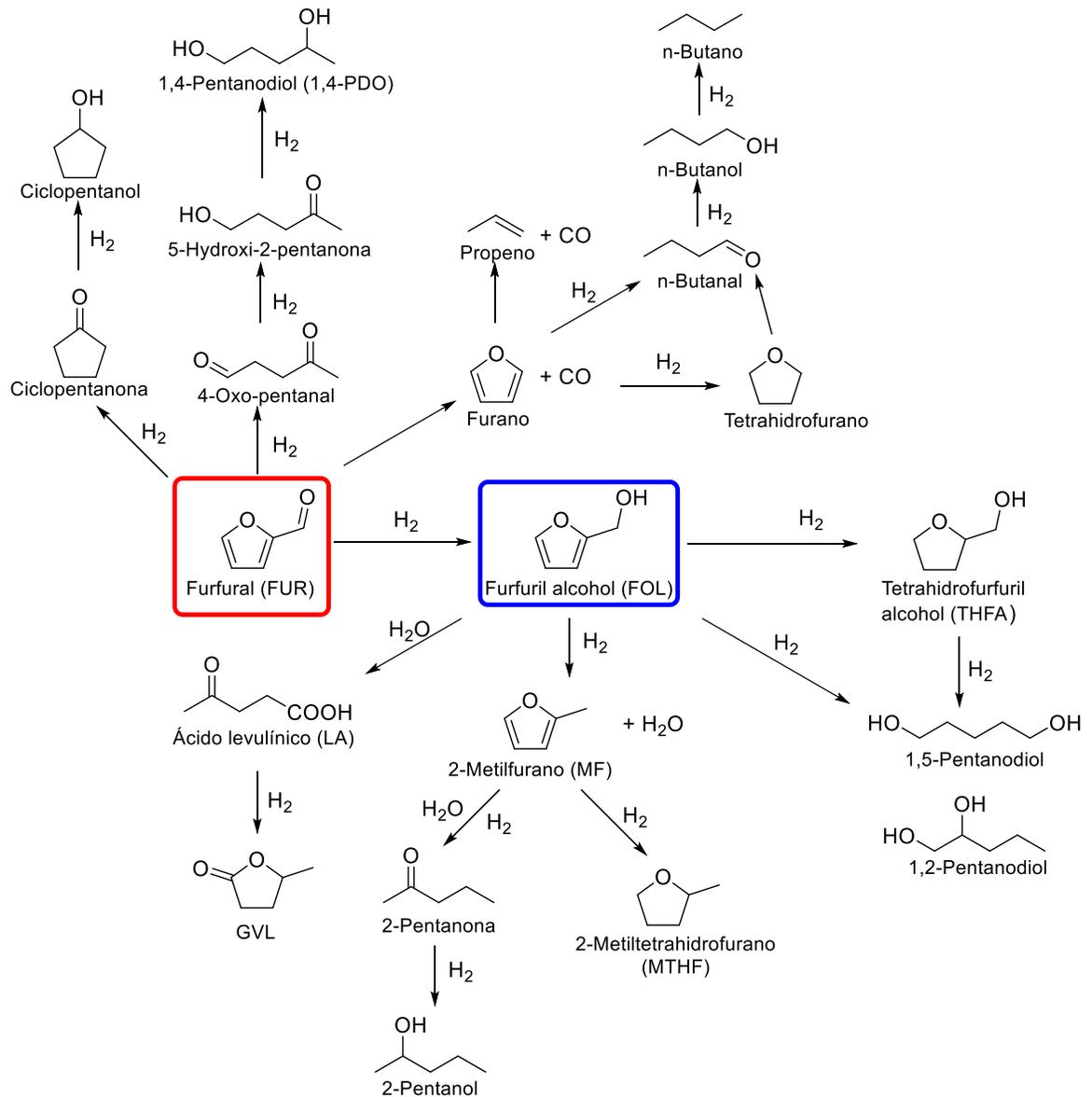
Esquema 1. Materias primas y derivados de biomasa para la conversión de biocombustibles.

Este sustrato (furfural) puede ser convertido mediante diversos procesos catalíticos, a moléculas que contienen entre 4 y 5 carbonos como lo son: valerolactona, pentanodiol, ciclo pentanona, ácidos dicarboxílicos, butenodiol, butirólactona, entre otros. Las cuales son la base para la futura producción de hidrocarburos líquidos (combustibles), aditivos para combustibles e incluso, para la síntesis de productos químicos de alto valor agregado. Para lograr esto se

requiere del uso de catalizadores, ya que guían la reacción hacia un producto de interés, minimizan los desechos, aumentan la economía atómica de la reacción e involucran condiciones muchísimo más suaves que los procesos estequiométricos convencionales. Así, gracias al uso de estos podemos guiar la reacción hacia una hidrogenación selectiva, oxidación, hidrogenólisis o decarboxilación según se requiera.

Para el año 2001 se estimó que el consumo de furfural a nivel mundial fue de unas 250.000 toneladas, y que los mayores proveedores de este sustrato fueron Europa y Estados Unidos. Dicho sustrato se ocupa principalmente como materia prima para la producción de furfural alcohol (alrededor de un 75% del furfural se destina a esta producción), y en menor medida para la producción de monómeros de politetrametilen éter glicol (PTMEG), tetrahidrofurano, entre otros usos [11].

En el esquema 2 se aprecian las diferentes reacciones que puede sufrir el furfural, donde se destaca la hidrogenación catalítica como uno de los procesos más importantes. En la hidrogenación de furfural se han estudiado diversos catalizadores basados en metales de transición ya sean heterogéneos u homogéneos [12-19].

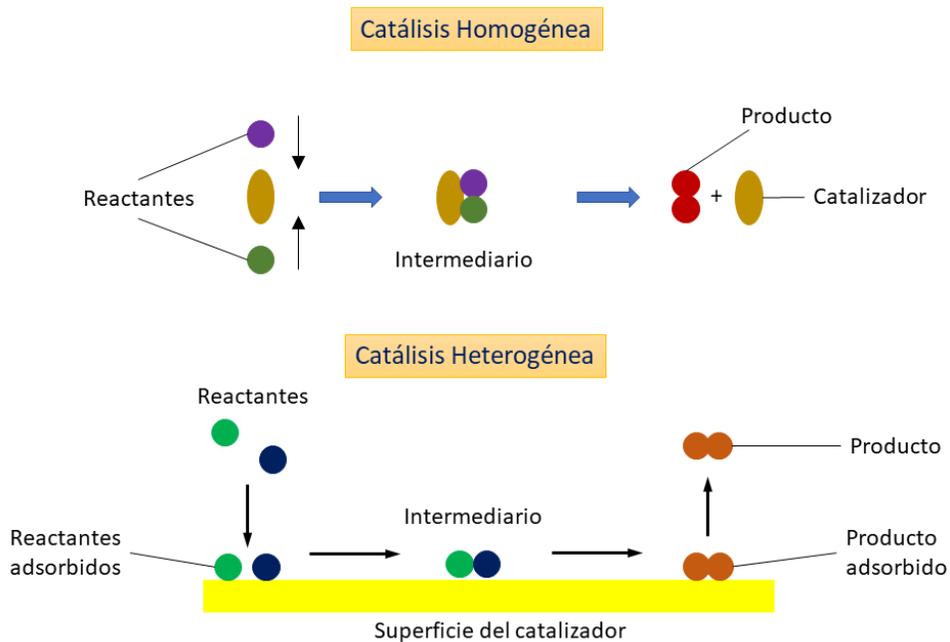


Esquema 2. Furfural como plataforma química.

Los catalizadores heterogéneos se caracterizan por estar presentes en una fase diferente a la de los reactivos. En los procesos de catálisis heterogénea, el catalizador está presente generalmente en fase sólida y los reactivos en fase

líquida o gas, por lo que la reacción catalítica ocurre en la interfase (esquema 3), es decir, en la superficie del catalizador. Sin embargo, estos catalizadores heterogéneos requieren por lo general condiciones muy drásticas de presión y/o temperatura. En general los catalizadores heterogéneos son activos, pero la selectividad de la reacción es variable, debido a las altas temperaturas que estos procesos requieren.

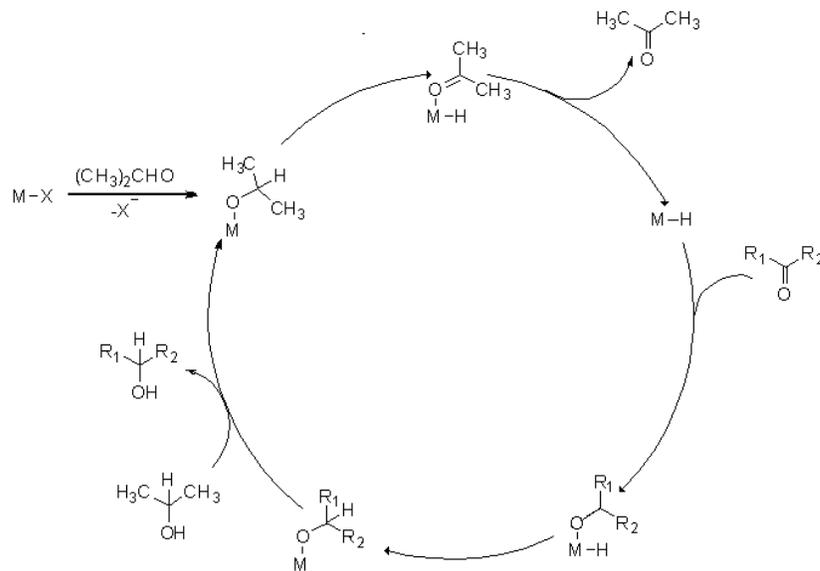
Por otra parte, los catalizadores homogéneos, a diferencia de los heterogéneos se encuentran en la misma fase que los reactivos. Esto significa que en una mezcla de reacción líquida no se pueden distinguir el catalizador de los sustratos. Los procesos catalíticos homogéneos se caracterizan por tener elevada actividad y selectividad en condiciones más suaves de temperatura, así como la facilidad de trabajar con fuentes de hidrógeno menos nocivas y peligrosas, tanto para el medio ambiente como para quien los maneja. El mayor problema de los procesos catalíticos homogéneos es su aplicación a nivel industrial, pues la separación del catalizador resulta muy compleja al encontrarse en el mismo medio que los productos [20]. Sin embargo, en esta última década se ha intentado dar solución al problema a través del uso de medios bifásicos, ya sea empleando una mezcla de disolventes (como por ejemplo tolueno y agua), así como también por el uso de líquidos iónicos. A pesar del auge que están teniendo los procesos catalíticos en fase homogénea, la cantidad de procesos llevados a cabo por sistemas heterogéneos sigue siendo ampliamente superior [21].



Esquema 3. Diagrama de las fases de la reacción en catálisis homogénea y heterogénea.

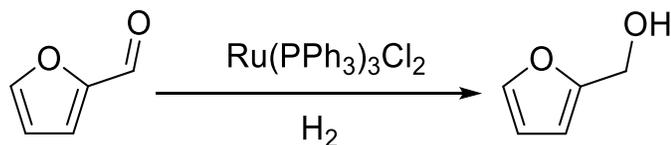
No obstante, la transformación del furfural puede ser realizada en condiciones mucho más atractivas si es llevada a cabo por un catalizador homogéneo y mediante transferencia de hidrógeno (TH). Esto debido a que el uso de un catalizador homogéneo disminuye notablemente la temperatura a la cual se lleva a cabo la reacción. Por otro lado, el realizar la reacción vía transferencia de hidrógeno evita el empleo de hidrógeno gaseoso y, por lo tanto, elimina muchos de los riesgos asociados a este gas, pues es altamente inflamable y se requiere de altas presiones para lograr la transformación del sustrato. Otra de las

características que tienen los procesos vía TH es que pueden transcurrir de forma eficiente en diferentes medios, por ejemplo, si se realiza en un medio acuoso se puede emplear ácido fórmico o una de sus sales como fuente de hidrógeno; por otro lado, si la reacción es llevada a cabo en un alcohol como disolvente, este mismo funciona como fuente dadora de hidrógeno al utilizar una base fuerte (hidróxido de sodio o potasio) como co-catalizador [22-24]. Esto resulta muy atractivo, pues ambos procesos son sustentables, ya que el ácido fórmico y muchos de los alcoholes se pueden generar a partir de la degradación de la biomasa.



Esquema 4. Ciclo catalítico para la hidrogenación de carbonilos mediante transferencia de hidrógeno, utilizando un alcohol como fuente de hidrógeno.

A pesar de las ventajas antes mencionadas, sobre todo en el caso de una reacción catalizada por transferencia de hidrógeno frente a la hidrogenación clásica de furfural empleando hidrógeno molecular, en la actualidad no hay sistemas homogéneos con dichas características que hayan sido reportados. Por otra parte, cabe mencionar que son pocos los resultados en hidrogenación de furfural en medios homogéneos utilizando presión de hidrógeno, el más destacado utilizó un precursor de rutenio, $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$, el cual, aunque pareciera prometedor, muestra malos resultados en relación con catalizadores heterogéneos informados [12-19]. El catalizador homogéneo muestra alta conversión (95%), sin embargo, la relación sustrato/catalizador utilizada es baja, solo de 32/1 y con presiones moderadas de hidrógeno (30 bar) [15], Condiciones muy poco atractivas si las comparamos con la hidrogenación catalítica de otras estructuras que contienen otros grupos carbonilos, pues este catalizador resulta muy poco activo en esta reacción. La mayoría de los catalizadores informados a la fecha han demostrado ser activos y poco selectivos en la hidrogenación del furfural, pues producen otros compuestos, junto al furfural alcohol, como productos, y en su mayoría resultan ser catalizadores del tipo heterogéneo, tal y como podemos apreciar en la tabla 1.



Esquema 5. Estudio del comportamiento catalítico del precursor de rutenio (II) en la hidrogenación de furfural.

Tabla 1. Antecedentes de catalizadores heterogéneos y homogéneos utilizados en la reacción de hidrogenación de furfural.

Ent	Catalizador	Sol	T (°C)	t (h)	S/C	PH ₂ o FH ₂	Conv (%)	Ref
1 ^a	Ru-AIO(OH)	DMF	100	6	200	HCOOK	100	12
2 ^a	Pt-Co	Agua	50	50	4,45	10 bar	86	13
3 ^a	Ni/AC	2-prop	140	5	1	40 bar	30,2	14
4 ^a	[Cu ₆ (dmpymt) ₆]	2-prop	100	36	20	2-prop	92	15
5 ^b	RuCl ₂ (PPh ₃) ₃	Tol	70	3	32	33 bar	93,6	16

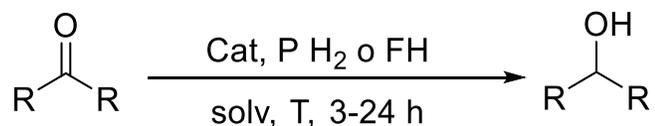
Furfuril alcohol como único producto de reacción.

^a Catalizador Heterogéneo.

^b catalizador Homogéneo.

Por otro lado, una gran cantidad de complejos de rutenio (II) con diversos tipos de ligandos han demostrado ser efectivos catalizadores en reacciones de hidrogenación en fase homogénea. Dentro de estos complejos de rutenio, los más estudiados son los que contienen ligandos monofosfinas y difosfinas [25-28], los cuales han mostrado ser activos en la hidrogenación de cetonas. Con ambos ligandos fosfina (monodentados y bidentados) se logran conversiones cercanas

al 100%. Sin embargo, la regioselectividad se puede ver afectada por el tipo de ligando que contenga el complejo como observamos en la tabla 2.



Esquema 6. Reacción general de hidrogenación de carbonilos.

Tabla 2. Antecedentes de catalizadores homogéneos utilizados en reacciones de hidrogenación de moléculas que contengan un grupo carbonilo.

Ent	Catalizador	Sol	T (°C)	t (h)	S/C	P H ₂ o DH ₂	Conv (%)	Sel (%)	Ref
1	RuCl ₂ (PPh ₃) ₃	2-prop	50	3	40	30 bar	81	80	16
2	RuCl ₂ (TPPTS) ₃	H ₂ O/tol	50	15	200	50 bar	96	98	25
3	RuMeO-BINAP	CH ₂ Cl ₂ /MeOH	60	24	500	51 bar	95	84	26
4	Ru(XANTPHOS)Cl ₂ DMSO	2-prop	83	8	333	2-prop	88	-	27
5	Ru(PhP(CH ₂ CH ₂ PPh ₂) ₂ Cl ₂ (CO) ₂	2-prop	83	5	600	2-prop	98,5	100	28

Selectividad hacia el alcohol.

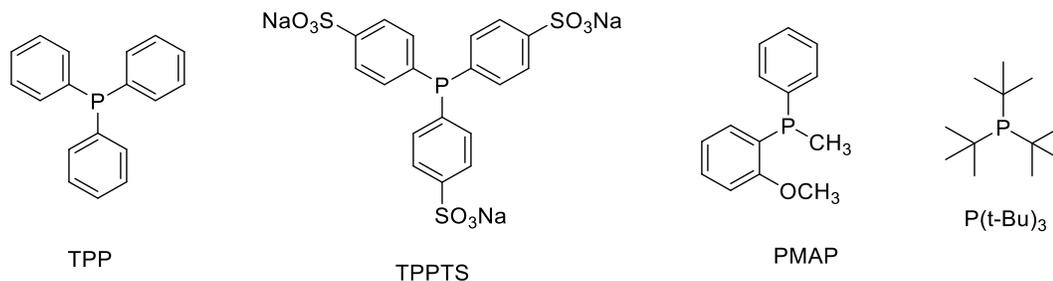


Figura 1. Ejemplos de ligandos monofosfinas.

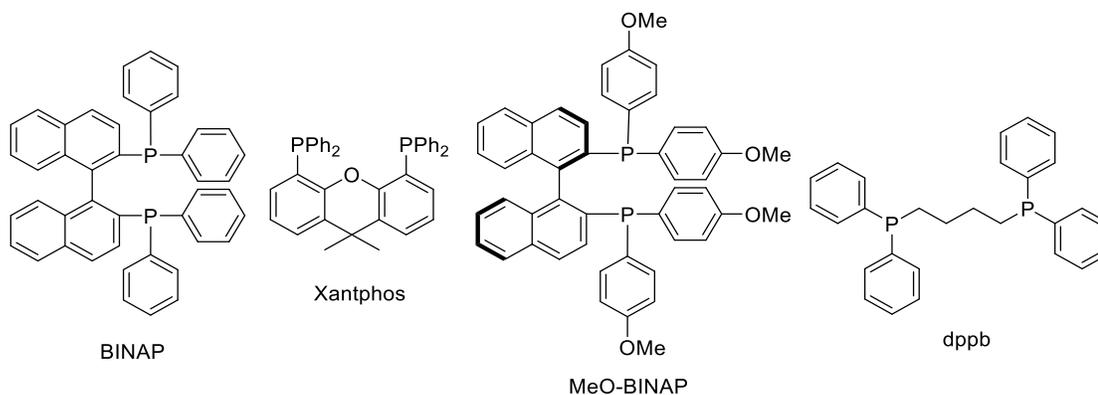


Figura 2. Ejemplo de ligandos difosfinas.

1.2 Ligandos Fósforo-Nitrógeno.

Como alternativa a estos ligandos fosforados monodentados y bidentados, los cuales han sido extensamente estudiados surgieron una serie de ligandos hemilábiles fósforo-nitrógeno, los cuales han despertado un gran interés en aplicaciones catalíticas homogéneas. Este tipo de ligandos conjugan las propiedades estéricas y electrónicas del fósforo y nitrógeno. Una de las razones más importantes de este hecho, es que este tipo de ligandos reúne al mismo

tiempo en una sola molécula propiedades de un átomo σ -dador y π -aceptor (átomo de fósforo) y de un átomo σ -dador (átomo de nitrógeno). Estas propiedades tanto del fósforo como del nitrógeno pueden definir la manera de coordinación del ligando sobre el centro metálico (mono o bidentado, cis o trans, etc.), y al mismo tiempo modula las propiedades estéricas y electrónicas de los dos átomos dadores durante el proceso catalítico. De esta manera, la presencia de dos átomos en el ligando con diferente capacidad coordinante puede influir en la reactividad y la estabilidad de los intermedios activo del ciclo catalítico [29].

Una aplicación de este tipo de ligandos ha sido desarrollada por *Dekker* y colaboradores, así como también por *Aguirre* y colaboradores los cuales logran la inserción de CO sobre un enlace metal-CH₃, que es la etapa clave en la reacción de alcoxycarbonilación, utilizando catalizadores de paladio o platino que contienen ligandos hemilábiles de fósforo-nitrógeno [30, 31]. Por otro lado, *Sánchez-Rodríguez* y colaboradores, así como también *Utepova* y colaboradores, fueron capaces de lograr la hidrogenación de acetofenona, al igual que ciertos derivados carbonílicos, mediante transferencia de hidrógeno utilizando complejos de rutenio, los cuales contienen ligandos hemilábiles de fósforo-nitrógeno [32, 33].

Estos estudios previos muestran que las propiedades hemilábiles de los ligandos fósforo-nitrógeno, así como sus propiedades electrónicas dadoras podrían ser activos en las reacciones de hidrogenación de diversos sustratos, favoreciendo

la formación de hidruros metálicos, considerada la especie activa para esta reacción.

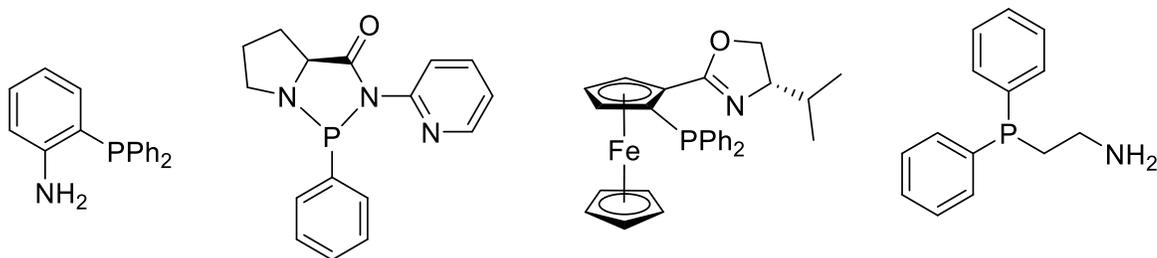


Figura 3. Ejemplos de ligandos fósforo-nitrógeno.

1.3 Actividad y selectividad.

Una propiedad importante de un catalizador es su actividad, estabilidad y selectividad, la que puede ser definida de las siguientes maneras.

El número de ciclos o “*Turnover number*” (TON) el cual expresa el número de moles de producto obtenido por mol de catalizador como se aprecia en la ecuación 1, proporciona una medida de la estabilidad del catalizador bajo las condiciones a las cuales se lleva la reacción.

$$TON = \frac{n^{\circ} \text{ de moles obtenidos de producto}}{\text{moles de catalizador}} \quad \text{Ecuación 1}$$

La frecuencia de repetición o “*Turnover frequency*” (TOF) que se define como la cantidad de moles de producto formado por unidad de tiempo dividida por la cantidad de moles de catalizador como se observa en la ecuación 2, que es una medida de la actividad en una unidad de tiempo determinada.

$$TOF = \frac{n^{\circ} \text{ de moles obtenidos de producto}}{\text{tiempo} \times \text{moles de catalizador}} \quad \text{Ecuación 2}$$

Selectividad: Se refiere a la capacidad que muestra un catalizador para producir un producto deseado, generando la mínima cantidad de productos secundarios o no deseados [34].

2. Hipótesis.

Los ligandos que contienen simultáneamente los átomos de nitrógeno y fósforo (como ligandos bidentados) desarrollarán un efecto sinérgico, el cual facilitará la estabilización del metal de transición (Ru) en su estado de oxidación más bajo con la subsiguiente formación del intermediario M-H, lo que favorecería la reacción de hidrogenación de furfural.

3. Objetivo general.

1. Estudiar el comportamiento catalítico de los complejos organometálicos de rutenio con ligandos P-N donantes en la reacción de hidrogenación de furfural en un sistema homogéneo.

3.1. Objetivos específicos.

1. Sintetizar y caracterizar una serie de ligandos fósforo-nitrógeno.
2. Sintetizar y caracterizar una serie de catalizadores organometálicos de rutenio con ligandos fósforo-nitrógeno.
3. Establecer las condiciones óptimas para llevar a cabo la conversión de furfural catalizada por los complejos de rutenio sintetizados, utilizando como fuente de hidrógeno moléculas donantes de hidrógeno.
4. Realizar un estudio comparativo del comportamiento catalítico de los catalizadores de Ru (II) con ligandos fósforo-nitrógeno donantes, en la reacción de hidrogenación de furfural.

4. Materiales y métodos.

4.1. Materiales y reactivos.

Todos los solventes empleados en la síntesis de ligandos y complejos metálicos fueron obtenidos desde *Merck S.A*, y fueron purificados y/o secados previamente siguiendo los procedimientos descritos en la literatura [35].

Los reactivos 2-aminopiridina, 2-aminopirimidina, 2-vinilpiridina, 2-picolina, 8-cloroquinolina, 2,6-diaminopiridina, N-butil-litio, cloro-difenilfosfina y litio metálico fueron obtenidos de *Sigma-Aldrich*.

Las sales inorgánicas de metales de interés fueron adquiridas de *Precious Metals Online*, Australia.

El sustrato, furfural 99% fue adquirido en *Sigma-Aldrich*.

Reactivos de uso común (ácidos, bases, etc.) fueron adquiridos de *Merck S.A*.

4.2. Instrumental.

Los espectros de resonancia magnética nuclear de protones y fósforo (^1H -RMN y ^{31}P -RMN) fueron realizados en un espectrómetro *Bruker Avance* de 300 Mhz, perteneciente al Centro de Estudios para el Desarrollo de la Química, así como también en un espectrómetro *Bruker Ultrashield* de 400 Mhz, perteneciente a la

unidad central de Instrumentación de la Universidad Católica, y el procesamiento de los datos fue realizado mediante el software *MestReNova* 6.0.

Los análisis elementales fueron realizados en un equipo *Thermo Fisher Scientific Flash EA 2000* perteneciente a la *Universitat Autònoma de Barcelona*.

El análisis de las muestras catalíticas de la reacción de furfural fueron realizados en un cromatógrafo de gases *Perkin Elmer*, modelo *Clarus 580 GC* con detector *FID*, utilizando una columna capilar *Elite-5*, de dimensiones 30mx0,32mmx1,0µm, perteneciente al Laboratorio de Catálisis de la Universidad de Chile.

Las reacciones catalíticas fueron realizadas en reactores de vidrio bajo atmósfera inerte, con toma de muestra, en una estación de trabajo *Starfish Heidolph*, con controlador de temperatura, válvula de alimentación de gases y control de agitación.

4.3 Síntesis de Ligandos.

Los ligandos P-N propuestos para esta tesis son los que se observan en la figura 4, los cuales fueron sintetizados según métodos informados en literatura por *Aguirre* y colaboradores [29, 31], con modificaciones en algunos de ellos. Todos los compuestos fueron sintetizados con la técnica *Schlenk* para mantener una

atmósfera inerte y libre de O₂, cuidando las condiciones de reacción, empleando solventes puros y secos, y desgasados cuando fuera necesario.

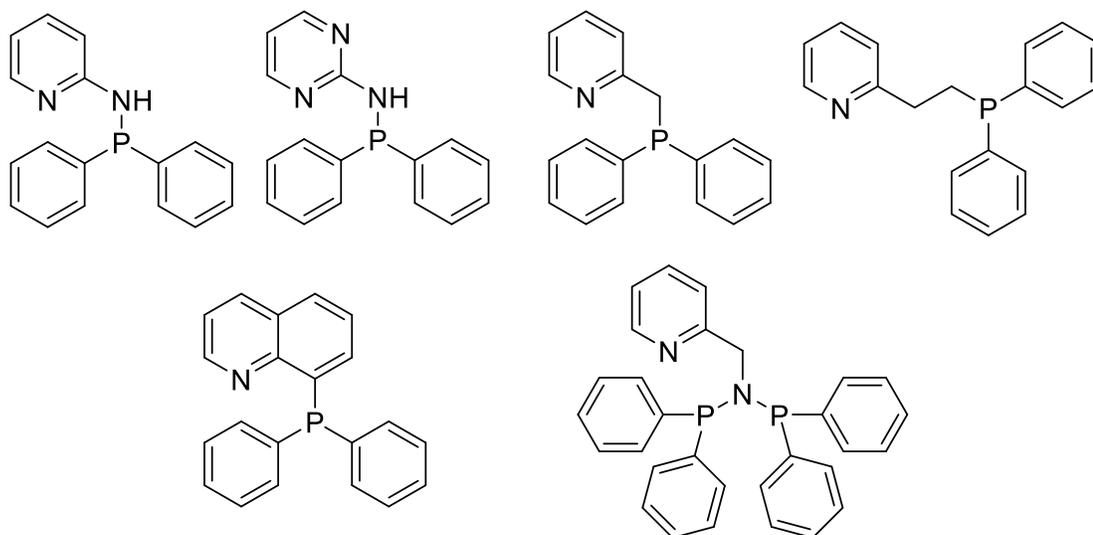
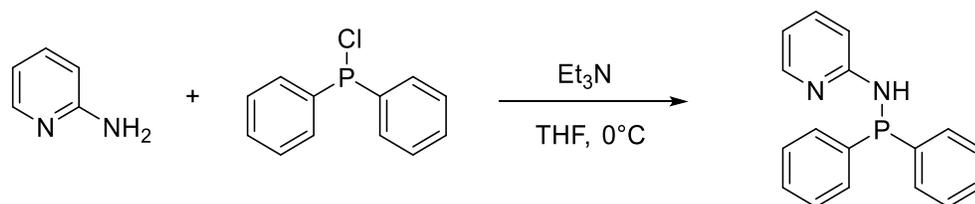


Figura 4. Ligandos P-N propuestos.

Todos los ligandos propuestos fueron caracterizados mediante resonancia magnética nuclear de protones y fósforo (¹H-RMN y ³¹P-RMN) y análisis elemental.

4.3.1 Síntesis de *N*-(difenilfosfino)-2-aminopiridina (L1).

En un tubo Schlenk con atmósfera inerte se adicionó 2-aminopiridina (31,87 mmol), se agregó THF (40 mL) y se agitó por unos minutos hasta obtener una disolución homogénea. A esta disolución se le adicionó trietilamina (4,44mL, 31,87 mmol) y nuevamente se dejó agitando por unos minutos. La disolución formada se enfrió a 0°C para luego agregar clorodifenilfosfina (5,9 mL, 31,87 mmol) gota a gota bajo agitación constante por un periodo de 3 a 4 horas. El avance de la reacción se observó por la formación de un precipitado de color blanco correspondiente a clorhidrato de trietilamina. Una vez terminada la adición de clorodifenilfosfina la reacción se mantuvo con agitación durante toda la noche. Transcurrido ese tiempo, se separó el precipitado (sal de amonio) mediante filtración y la disolución se evaporó a sequedad. El aceite resultante fue precipitado con dietiléter y lavado con pequeñas porciones de etanol 3 veces (3 x 12 mL) y luego nuevamente secado a vacío para ser caracterizado (masa: 4,4365 g) [31].



Esquema 7. Síntesis de ligando P-N con grupo amino mono sustituido (ejemplo: *N*-(difenilfosfino)-2-aminopiridina (L1)).

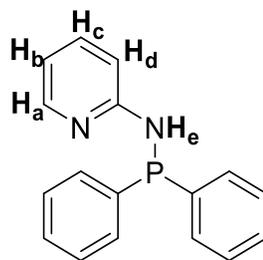


Figura 5. Ligando N-(difenilfosfino)-2-aminopiridina (L1).

$^1\text{H-RMN}$ 300 MHz (CDCl_3): δ 8,10 (d, $J = 4,2$ Hz, H_a , 1H), 7,55-7,32 (m, PPh_2 y H_b , 11H), 7,05 (d, $J = 8,3$ Hz, H_d , 1H), 6,78-6,67 (m, H_c , 1H), 5,43 (d, $J = 8,0$ Hz, H_e , 1H). **$^{31}\text{P-RMN}$ 300 MHz (CDCl_3):** δ 25,98 (s, PPh_2 , 1P). **AE $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{P}$ calculado (experimental):** C: 73,37 (73,43); H: 5,43 (5,43); N: 10,07 (10,06). **Rendimiento** 4,4365 g (50%).

Los espectros de resonancia magnética nuclear para este ligando son consistentes con la estructura propuesta y los datos informados en literatura para este ligando, donde las señales a destacar en el espectro $^1\text{H-RMN}$ son la del grupo amina que se observa a un campo mayor que los demás protones. En cuanto al $^{31}\text{P-RMN}$, se aprecia solo una señal a los 25,98 ppm, que es característica para un átomo de fósforo que tenga un grupo amino adyacente.

4.3.2 Síntesis del ligando *N*-(difenilfosfino)-2-aminopirimidina (L2).

La síntesis del ligando L2 se realizó utilizando el mismo protocolo que para el ligando L1; en este caso, se utiliza como precursor del ligando 2-aminopirimidina (masa: 4,0052 g).

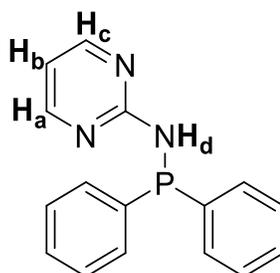


Figura 6. Ligando *N*-(difenilfosfino)-2-aminopirimidina (L2).

$^1\text{H-RMN}$ 300 MHz (CDCl_3): δ 8,17 (d, $J = 4,5$ Hz, H_a y H_c , 2H), 7,38-7,20 (m, PPh_2 , 10H), 6,56 (t, $J = 4,8$ Hz, H_b , 1H), 6,12 (s, H_d , 1H). **$^{31}\text{P-RMN}$ 300 MHz (CDCl_3):** δ 25,83 (s, PPh_2 , 1P). **AE $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{P}$ calculado (experimental):** C: 68,81 (69,13); H: 5,05 (5,14); N: 15,05 (14,19). **Rendimiento** 4,0052 g (45%).

Los espectros de resonancia magnética nuclear para este ligando son consistentes con lo informado en literatura. El espectro $^1\text{H-RMN}$ es bastante similar al del ligando anterior, con una leve diferencia, pues vemos la desaparición de un protón en la zona aromática debido a que el heterociclo utilizado es diferente. Eso sí, al igual que en la molécula anterior, en el espectro

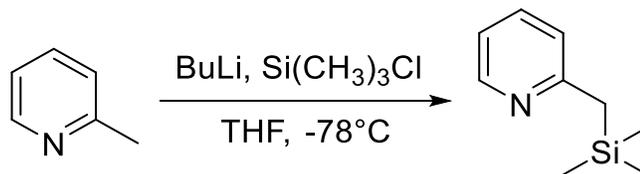
³¹P-RMN observamos una única señal de fósforo en 25,83 un desplazamiento bastante similar, pues también tiene de manera adyacente un grupo amino.

4.3.3 Síntesis de 2-[(difenilfosfino)metil] piridina (L3).

4.3.3.1 Síntesis 2-[(trimetilsilil)metil]piridina.

En un balón Schlenk de 500 mL, bajo atmósfera inerte, se adicionó 2-picolina (9,5 mL; 96,19 mmol); se agregó THF (70 mL) y se agitó por unos minutos hasta obtener una disolución homogénea. La mezcla se enfrió a -78°C y se agregó n-BuLi (62,4 mL) disuelto en THF (30 mL) gota a gota durante 15 minutos. Finalizada la adición de n-BuLi la mezcla se dejó con agitación constante en frío por una hora. El resultado es una disolución rojiza a la cual se le agregó cloro trimetilsilano (14,2 mL) gota a gota por un periodo de 45 minutos, conservando en todo momento los -78°C. Una vez finalizada la adición, la disolución se tornó de un color amarillento, y se dejó agitando a temperatura ambiente durante toda la noche. Transcurrido ese tiempo se observó la aparición de un precipitado blanco que corresponde a cloruro de litio (LiCl), la disolución se separó y se le eliminó tanto el cloro trimetilsilano que no reaccionó, así como el disolvente, haciendo uso de vacío. Tras la eliminación del disolvente, se obtuvo un aceite anaranjado, el cual se destiló en un sistema a presión reducida, obteniendo una disolución incolora y transparente que corresponde a 2-(trimetilsilil)picolina la cual

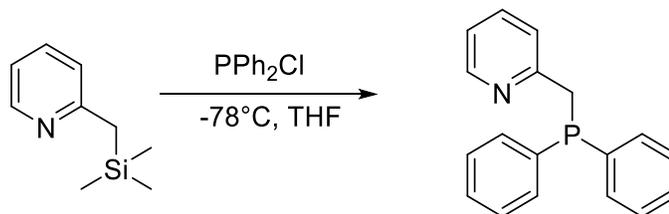
es estable al aire y se conservó para su posterior uso (masa: 7,589 g, rendimiento: 48%).



Esquema 8. Síntesis de 2-(trimetilsilil)picolina.

4.3.3.2 Síntesis de 2-[(difenilfosfino)metil] piridina.

En un tubo Schlenk, bajo atmósfera inerte, se adicionó 2-(trimetilsilil)picolina (7,589g, 45,91 mmol), se agregó THF (30 mL) y se agitó por unos minutos. La disolución se enfrió a -78°C y se le agregó clorodifenilfosfina (8,25 mL, 45,91 mmol) diluido en THF (20 mL) gota a gota por un periodo de 30 minutos. Como resultado se obtuvo una disolución amarillenta, la cual se dejó con agitación durante toda la noche a temperatura ambiente. Transcurrido ese tiempo se obtuvo una disolución amarilla traslucida, la cual se secó al vacío hasta obtener un precipitado oleoso color ocre. Este precipitado se lavó con n-hexano (3 x 20 mL) y se obtuvo un precipitado blanco (masa: 7,403 g) [36-39].



Esquema 9. síntesis del ligando 2-[(difenilfosfino)metil] piridina.

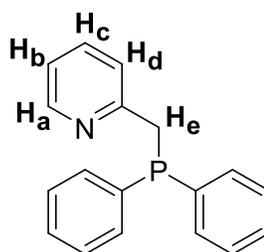


Figura 7. Ligando 2-[(difenilfosfino)metil] piridina (L3).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 8,42 (d, $J = 4,8$ Hz, H_a , 1H), 7,45 – 7,16 (m, PPh_2 y H_b , 12H), 7,03 – 6,96 (m, H_c , 1H), 6,92 (d, $J = 7,9$ Hz, H_d , 1H), 3,58 (s, H_e , 2H).
 $^{31}\text{P-NMR}$ (121 MHz, CDCl_3): δ -10,39 (s, PPh_2 , 1P). **AE $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{NP}$ calculado (experimental):** C: 77,96 (77,29); H: 5,82 (5,75); N: 5,05 (4,90). **Rendimiento** 7,403 g (58,15 %).

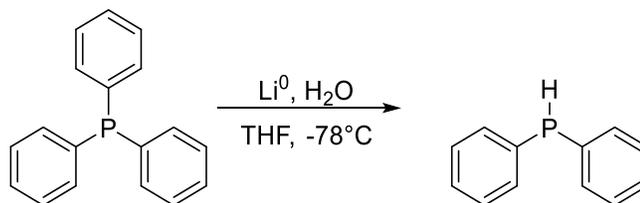
Los espectros de resonancia magnética nuclear para este ligando son consistentes con las señales observadas en la literatura. Donde la señal que más destaca en el $^1\text{H-RMN}$ en comparación a los ligandos anteriores es la que

corresponde al grupo CH₂ que posee esta molécula. En cuanto al espectro ³¹P-RMN, observamos solo una señal la cual corresponde al único átomo de fósforo en la molécula, que, a diferencia de los dos casos previos, encontramos en la zona negativa con un desplazamiento de -10,39 ppm, esto debido al enlace C-P.

4.3.4 Síntesis de 2-[(difenilfosfino)etil] piridina (L4).

4.3.4.1 Síntesis difenilfosfina.

En un balón Schlenk de 500 mL bajo atmósfera inerte, se adicionó trifenilfosfina (25 g, 95 mmol), se agregó THF (200 mL) y se agitó por unos minutos hasta obtener una disolución homogénea. Dicha disolución se enfrió con un baño de hielo/sal, se le agregó litio metálico (1,5 g; 215 mmol) y se dejó con agitación durante toda la noche. La disolución generada se enfrió nuevamente con un baño hielo/sal y se le adicionó 75 mL de agua (los 25 mL iniciales lentamente). Posteriormente se le agregó dietil éter (100 mL) y la disolución se agitó vigorosamente. La fase orgánica fue extraída y lavada con una disolución de HCl 1M (100 mL) y dos veces más con agua destilada (100 mL x 2). La disolución se secó utilizando Na₂SO₄ anhidro, se filtró y luego se evaporó a sequedad. Como resultado se obtuvo un aceite transparente amarillento, el cual se destiló al vacío para obtener el producto de reacción como un líquido incoloro (masa: 13,0 g, rendimiento 74%) [40].

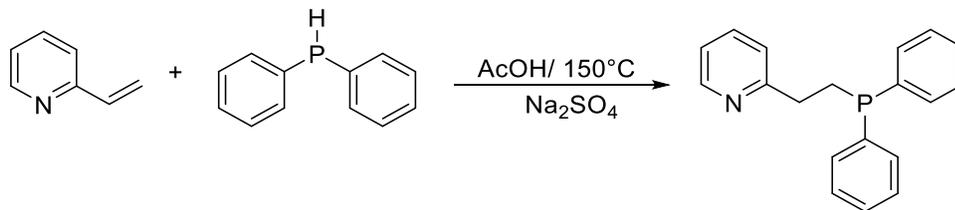


Esquema 10. Síntesis de la difenilfosfina.

$^1\text{H-RMN}$ 400 MHz (CDCl_3): $\delta = 5,22$ (d, $J_{\text{PH}} = 218$ Hz, 1H; P-H), 7,22– 7,50 ppm (m, 10H; Ph). **$^{31}\text{P-RMN}$ 162 MHz (CDCl_3):** $\delta = -37,12$ (s), -37,19 ppm (dq, $-^1J_{\text{PH}} = 218$ Hz, $^3J_{\text{P,H}} = 7,4$ Hz).

4.3.4.2 Síntesis de 2-[(difenilfosfino)etil] piridina.

En un tubo Schlenk, bajo atmósfera inerte, se adicionó 2-vinilpiridina (8,5 g, 81 mmol), ácido acético glacial (0,7 mL; 12 mmol) y difenilfosfina (13 g; 70 mmol). La mezcla se agito, y se llevó a 150°C por un periodo de 8h. Posteriormente, se dejó enfriar hasta temperatura ambiente, y se adicionó metanol (20 mL) y la disolución generada se llevó hasta pH 8 mediante la adición de Na_2CO_3 . La disolución obtenida se filtró sobre celita y se evaporó a sequedad. Posteriormente se agregó metanol desgasado (20 mL) y lentamente se adicionó agua desgasada, observándose de manera casi inmediata la aparición de un precipitado blanco de consistencia gomosa, el cual se lavó con n-hexano (2 x 20 mL) generando un precipitado sólido blanco (masa: 9,1534 g) [41, 42].



Esquema 11. Síntesis del ligando 2-[(difenilfosfino)etil]piridina.

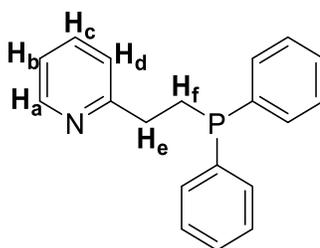


Figura 8. Ligando 2-[(difenilfosfino)etil]piridina (L4).

$^1\text{H-NMR}$ 300 MHz (CDCl_3): δ 8,47-8,42 (m, H_a , 1H), 7,47 (m, H_c , 1H), 7,42-7,20 (m, PPh_2 , 11H), 7,06-6,97 (m, H_b y H_d , 2H), 2,89-2,77 (m, H_e , 2H), 2,44 (m, H_f , 2H). **$^{31}\text{P-NMR}$ 121 MHz (CDCl_3):** -14,33 (s, PPh_2 , 1P). **AE $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{NP}$ calculado (experimental):** C: 78,33 (76,56); H: 6,23 (6,16); N: 4,81 (4,32). **Rendimiento** 9,1534 g (45 %).

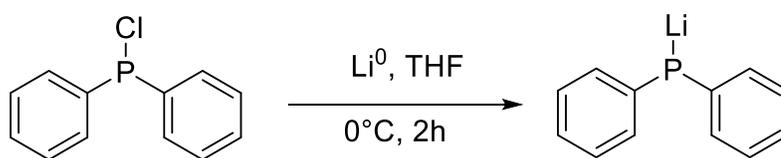
El espectro de resonancia magnética nuclear de protones es consistente con lo informado en literatura, donde las señales más destacables son las correspondientes a los dos grupos CH_2 que posee esta molécula. En cuanto al

espectro de fósforo observamos solo una señal a los -14,33 ppm, pues al igual que en el caso anterior se trata nuevamente de un enlace C-P.

4.3.5 Síntesis de 8-difenilfosfino quinolina (L5).

4.3.5.1 Síntesis de difenilfosfuro de litio.

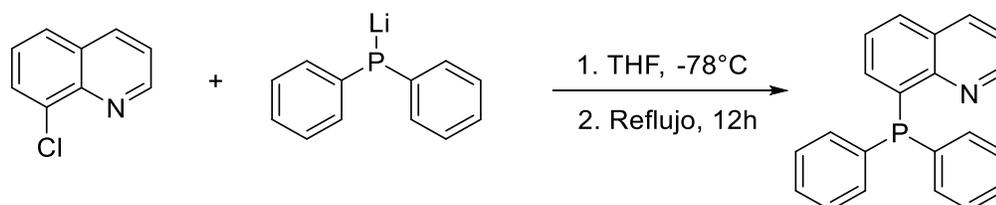
En un tubo Schlenk con THF (8 mL) seco en atmósfera inerte, se agregó litio metálico (500 mg, 72 mmol). La mezcla se enfrió con un baño hielo/sal y se le adicionó una disolución de clorodifenilfosfina (3,4mL, 18mmol) en THF (6,6mL) gota a gota. La mezcla se dejó reaccionando a temperatura ambiente con agitación por aproximadamente 3 horas. Transcurrido ese tiempo se obtuvo una disolución rojiza, la cual se filtró con cánula y ayuda de vacío. Esta disolución se conservó en atmósfera inerte para su posterior uso (rendimiento: 5,31 mmol, 30%) [43].



Esquema 12. Síntesis del difenilfosfuro de litio.

4.3.5.2 Síntesis del ligando 8-difenilfosfino quinolina.

En un tubo Schlenk con THF seco (20 mL), en atmósfera inerte, se adicionó 8-cloroquinolina (0,68 mL, 5,31 mmol) y se agitó unos momentos para homogeneizar. La disolución se enfrió a -84°C con un baño de acetato de etilo/ N_2 líquido y se agregó la disolución de difenilfosfuro de litio elaborada anteriormente (5,31 mL, 5,31 mmol). La mezcla se dejó a temperatura ambiente con agitación durante 2 horas y se reflujo por 12 horas. Transcurrido ese tiempo, se removió el disolvente por vacío, y se agregó 25mL de una mezcla agua/dietil éter (5/1). La suspensión que se generó se filtró y se volvió a agregar unos pocos mL de la mezcla agua-dietil éter, y se filtró nuevamente. Finalmente se lavó el precipitado con dietil éter frío y se secó al vacío (masa: 2,1454 g) [31].



Esquema 13. Síntesis del ligando 8-difenilfosfino quinolina.

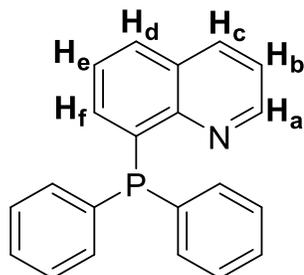


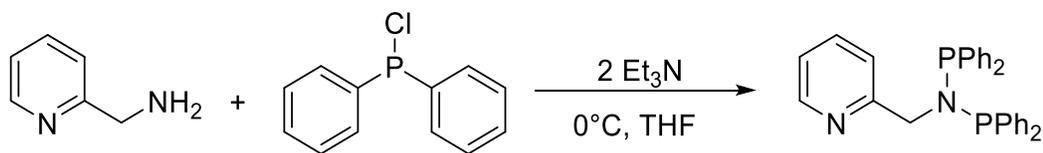
Figura 9. Ligando 8-difenilfosfino quinolina (L5).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 8,90 (s, H_a , 1H), 8,20 (d, $J = 7,3$ Hz, H_c , 1H), 7,85 (d, $J = 7,7$ Hz, H_d , 1H), 7,49 - 7,29 (m, PPh_2 , H_b y H_e , 12H), 7,14 (s, H_f , 1H). **$^{31}\text{P-NMR}$ (121 MHz, CDCl_3):** δ -15,13 (s, PPh_2 , 1P). **AE $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{NP}$ calculado (experimental):** C: 80,50 (66,48); H: 5,15 (5,56); N: 4,47 (3,52). **Rendimiento** 2,1454 g (57%).

Los espectros de resonancia magnética nuclear son consistentes con lo informado en literatura para este ligando, donde la señal a destacar en el espectro $^1\text{H-RMN}$ es la que corresponde al protón H_c , pues este se ve muy desplazado, debido a que se encuentra en posición **para** al nitrógeno de la quinolina. En cuanto al espectro $^{31}\text{P-RMN}$, nuevamente la encontramos con un desplazamiento negativo a los -15,13 ppm, pues al igual que el caso anterior se trata de una fosfina que posee un enlace C-P.

4.3.6 Síntesis de *N,N'*-bis(difenilfosfino)-2-aminopirimidina (L6).

En un tubo Schlenk con atmósfera inerte se adicionó 2-aminometilpiridina (1,5g; 13,87 mmol) se agregó THF (20 mL), y se dejó con agitación por unos minutos. A esta disolución se le agregó trietilamina (3.85 mL; 27,74 mmol) y se dejó agitando nuevamente por un par de minutos. La disolución que se formó se enfrió a 0°C, para luego adicionar dos equivalentes de clorodifenilfosfina (4,98 mL; 27,74 mmol) gota a gota por un periodo de 2-3 horas. Una vez terminada la adición se obtuvo una disolución amarillenta-marrón, la cual fue llevada a reflujo por un periodo de 2 horas y posteriormente se dejó enfriar a temperatura ambiente. Transcurrido ese tiempo, se separó el precipitado (sal de amonio) mediante filtración y la disolución se evaporó a sequedad obteniéndose un aceite amarillo pálido, el cual se precipitó con una mezcla cloroformo/dietil éter y se lavó con pequeñas porciones de dietil éter desgasado (3 x 10 mL). Como resultado se obtuvo un precipitado blanco (masa: 4,6274 g) [44].



Esquema 14. Síntesis del ligando *N,N'*-bis(difenilfosfino)-2-aminopirimidina.

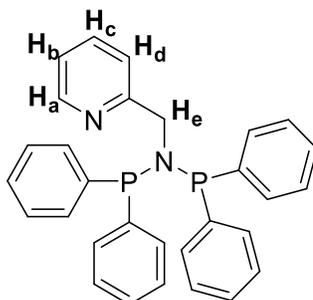


Figura 10. Ligando *N,N'*-bis(difenilfosfino)-2-aminopirimidina (L6).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 8,38 (d, $J = 4,1$ Hz, H_a , 1H), 7,50 – 7,20 (m, PPh_2 y H_b , 21H), 6,99 (dd, $J = 6,8; 5,2$ Hz, H_d , 1H), 6,68 (d, $J = 7,9$ Hz, H_c , 1H), 4,69 (t, $J = 10,7$ Hz, H_e , 2H). **$^{31}\text{P-NMR}$ (121 MHz, CDCl_3):** δ 62,49 (s, PPh_2 , 1P). **AE $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{P}_2$ calculado (experimental):** C: 75,78 (75,59); H: 5,30 (5,56); N: 5,89 (5,76). **Rendimiento** 4,6274 g (70 %).

Los resultados de resonancia magnética nuclear para este ligando son consistentes con los encontrados en la literatura, donde una de las características principales en el espectro $^1\text{H-RMN}$ es que no posee una señal en el rango del grupo amino, lo que nos permite afirmar que se logró la di sustitución del grupo amino que poseía el precursor. En cuanto al espectro $^{31}\text{P-RMN}$ observamos una única señal de fósforo en un desplazamiento de 62,49 ppm, muchísimo mayor si lo comparamos con los ligandos que poseen un grupo amino y se encuentran mono sustituidos, esto debido a que nos encontramos en presencia de una amina terciaria.

4.4 Análisis elemental de los ligandos fósforo-nitrógeno.

Todos los ligandos sintetizados fueron analizados por esta técnica y cada muestra por triplicado, los resultados se presentan en la siguiente tabla resumen.

Tabla 3. Análisis elemental de los ligandos fósforo-nitrógeno.

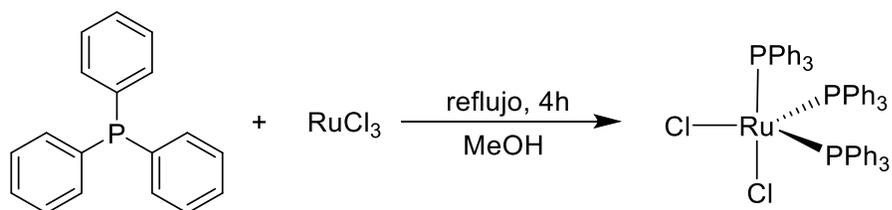
Especie		C (%)	H (%)	N (%)
Ligando 1	Teórico	73,37	5,43	10,07
	Experimental	73,33	5,43	10,03
Ligando 2	Teórico	68,81	5,05	15,05
	Experimental	68,98	5,09	14,09
Ligando 3	Teórico	77,96	5,82	5,05
	Experimental	77,22	5,75	4,90
Ligando 4	Teórico	78,33	6,23	4,81
	Experimental	76,53	6,18	4,31
Ligando 5	Teórico	72,95	5,28	8,80
	Experimental	72,54	5,26	8,70
Ligando 6	Teórico	75,78	5,30	5,89
	Experimental	75,49	5,55	5,76

Los análisis elementales muestran una correspondencia entre el valor teórico y el valor experimental de los ligandos fósforo-nitrógeno, asimismo el error en este análisis se encuentra por debajo del máximo permitido. Con estos resultados y observando los análisis espectroscópicos (^1H -RMN y ^{31}P -RMN) podemos concluir que los ligandos fueron obtenidos con un alto grado de pureza y rendimiento.

4.5 Síntesis de complejos de rutenio (II).

4.5.1 Síntesis precursor de rutenio $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2$.

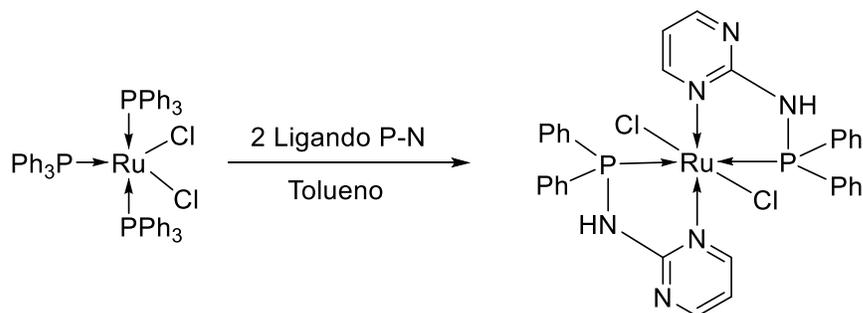
En un balón Schlenk se adicionó $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1g, 3,82 mmol) y PPh_3 (5g, 19,06 mmol) y se agregó metanol desgasado (250 mL). La mezcla se dejó con agitación por unos minutos y posteriormente se reflujo por 4 horas en atmósfera de nitrógeno. Una vez finalizada la reacción, se filtró la disolución vía cánula y el sólido obtenido se lavó dos veces con 5 mL de metanol frío y tres veces con 20 mL de dietil éter. Como resultado se obtuvo un producto de color café correspondiente al complejo deseado [45]. **Rendimiento** 2,8830g (78,65%).



Esquema 15. Síntesis precursor de rutenio (II).

4.5.2 Síntesis Complejos de rutenio (II).

La reacción de síntesis de los complejos se llevó a cabo según lo informado en literatura con pequeñas modificaciones [46]. En un tubo Schlenk se adicionó el precursor $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2$ (0,5 mmol) y el ligando fósforo-nitrógeno (1 mmol) en tolueno seco (30 mL) y se dejó reflujar por un periodo de 3 h. La disolución resultante se filtró vía cánula para aislar el sólido formado en la reacción. El sólido se lavó con cuatro porciones de dietil éter (10 mL) desgasado y se secó al vacío, obteniéndose de esta forma el respectivo complejo de rutenio. Este protocolo fue utilizado para la síntesis de todos los complejos modificando la masa de ligando en función de su peso molecular, utilizando siempre una relación precursor/ligando de 1/2.



Esquema 16. Esquema general de síntesis para la obtención de los complejos de Ru (II) con ligandos P-N (ejemplo: *cis*-dicloro-*cis-bis*-(*N*-(difenilfosfino)-2-aminopirimidin) rutenio (II)).

4.5.3 Complejo *cis*-dicloro-*cis-bis*-(*N*-(difenilfosfino)-2-aminopiridin) rutenio (II) (Ru1).

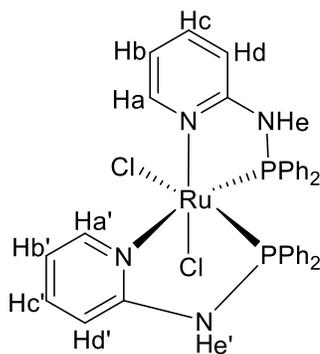


Figura 11. Complejo *cis*-dicloro-*cis-bis*-(*N*-(difenilfosfino)-2-aminopiridin) rutenio (II) (Ru1).

¹H-NMR (300 MHz, MeOD) δ 8,50 (s, 1H), 8,20 (d, *J* = 4,2 Hz, 1H), 7,93 – 7,71 (m, 8H), 7,62 – 7,50 (m, 3H), 7,48 – 6,67 (m, 50H), 6,34 (s, 6H). **AE C₃₄H₃₀Cl₂N₄P₂Ru** calculado (experimental): C: 56,05 (54,20); H: 4,15 (4,22); N: 7,69 (6,90). **Rendimiento** 0,1564 g (42%).

4.5.4 Complejo *cis*-dicloro-*cis*-bis-*N*-(difenilfosfino)-2-aminopirimidin) rutenio (II) (Ru2).

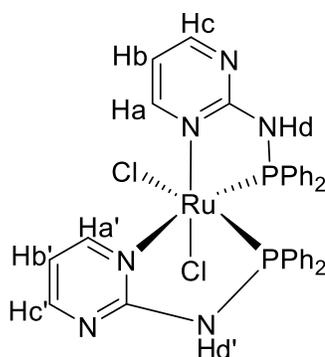


Figura 12. Complejo *cis*-dicloro-*cis*-bis-*N*-(difenilfosfino)-2-aminopirimidin) rutenio (II) (Ru2).

¹H-NMR (300 MHz, MeOD): δ 8,71 (d, *J* = 4,7 Hz, **NH**, 2H), 8,13 (d, *J* = 2,6 Hz, **NH**, 1H), 7,94 (m, 5,6 Hz, **H_b'**, 2H), 7,82 (dd, *J* = 11,7, 7,7 Hz, **H_a** y **H_a'**, 2H), 7,55 (dd, *J* = 11,8, 7,8 Hz, **H_c** y **H_c'**, 2H), 7,44 – 6,93 (m, **PPh₂**, 19H), 6,42 – 6,33 (m, **H_b**, 1H). **³¹P-NMR (121 MHz, MeOD):** δ 102,75 (d, *J* = 40,1 Hz, PPh₂, 1P), 88,91 (d, *J* = 40,0 Hz, PPh₂, 1P). **AE C₃₂H₂₈Cl₂N₆P₂Ru** calculado (experimental): C: 52,61 (51,24); H: 3,86 (3,79); N: 11,59 (9,86). **Rendimiento** 0,3018 g (78%).

4.5.5 Complejo *cis*-dicloro-*cis-bis*-2-[(difenilfosfino)metil]] piridin rutenio (II)
(Ru3).

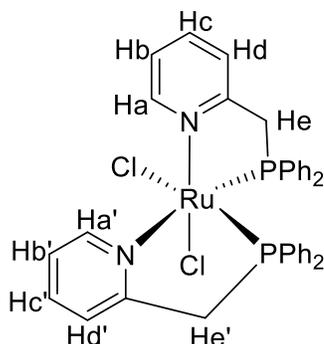


Figura 13. Complejo *cis*-dicloro-*cis-bis*-2-[(difenilfosfino)metil]] piridin rutenio (II)
(Ru3).

¹H-RMN 300 MHz (CDCl₃): δ 9,75 (s, J_{H-H}= 9,73 Hz, **H_a**, 1H), 8,29 (m, **H_{a'}** y **H_b**, 2H), 7,74-6,68 (m, **Ph**, 25H), 6,48 (t, J_{H-H}= 6,46 Hz y 6,45 Hz, **H_{b'}** y **H_c**, 2H), 6,24 (d, **H_{d'}**, 1H) 5,84 (t, J_{H-H}= 5,83 Hz y 5,82 Hz, **H_{c'}**, 1H), 4,76 (m, **CH₂**, 2H), 4,00 (m, **CH₂**, 2H). **³¹P-RMN 300 MHz (CDCl₃):** δ 61,98 (d, PPh₂, J= 33,9 Hz, 1P), 56,63 (d, PPh₂, J= 33,9 Hz, 1P). **AE C₃₆H₃₂Cl₂N₂P₂Ru calculado (experimental):** C: 59,57 (58,95); H: 4,44 (4,41); N: 3,86 (3,66). **Rendimiento** 0,1558 g (44%).

4.5.6 Complejo *trans*-dicloro-*trans*-bis-2-[(difenilfosfino)etil] piridin rutenio (II) (Ru4).

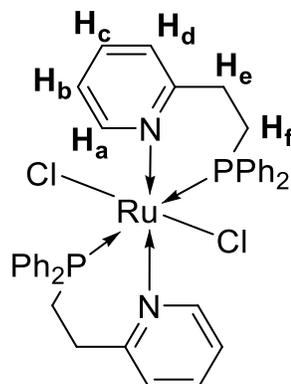


Figura 14. Complejo *trans*-dicloro-*trans*-bis-2-[(difenilfosfino)etil] piridin rutenio (II) (Ru4).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 8,46 (d, $J = 5,8$ Hz, H_a , 2H), 7,54 (t, $J = 7,5$ Hz, H_b , 2H), 7,38 – 6,87 (m, PPh_2 , H_d , 34H), 6,81 (t, $J = 6,6$ Hz, H_c , 2H), 3,21 (sb, H_e y H_f , 3H), 2,85 (sb, H_e y H_f , 3H), 2,33 (sb, H_6 , 2H). **$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, CDCl_3):** δ 34,39 (s, PPh_2 , 2P). **AE $\text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{P}_2\text{Ru}$ calculado (experimental):** C: 60,48 (59,83); H: 4,81 (4,82); N: 3,71 (3,56). **Rendimiento** 0,4014 g (98%).

4.5.7 Complejo *cis*-dicloro-*cis*-bis-8-(difenilfosfino) quinolin rutenio (II)
(Ru5).

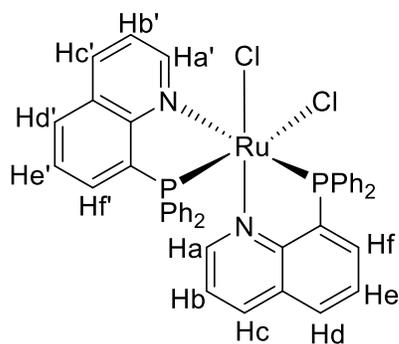


Figura 15. Complejo *cis*-dicloro-*cis*-bis-8-(difenilfosfino) quinolin rutenio (II)
(Ru5).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 8,32 (dd, J = 10,2, 5,7 Hz, 4H), 8,01 (d, J = 7,5 Hz, 1H), 7,77 – 7,44 (m, 11H), 7,26 (d, J = 1,9 Hz, 5H), 6,99 – 6,86 (m, 4H), 6,72 (dt, J = 13,6, 7,4 Hz, 4H), 6,48 (t, J = 6,9 Hz, 2H), 6,30 (dd, J = 8,2, 5,3 Hz, 1H), 6,15 – 6,06 (m, 2H). **³¹P-NMR (121 MHz, CDCl₃):** δ 62,25 (d, J = 33,7 Hz), 53,84 (d, J = 33,7 Hz). **AE C₄₂H₃₂Cl₂N₂P₂Ru calculado (experimental):** C: 63,16 (58,41); H: 4,04 (3,91); N: 3,51 (2,97). **Rendimiento** 0,3245 g (85%).

4.5.8 Complejo *trans*-dicloro-*bis-N,N*-bis(difenilfosfino)(piridin-2-il) metamina rutenio (II) (Ru6).

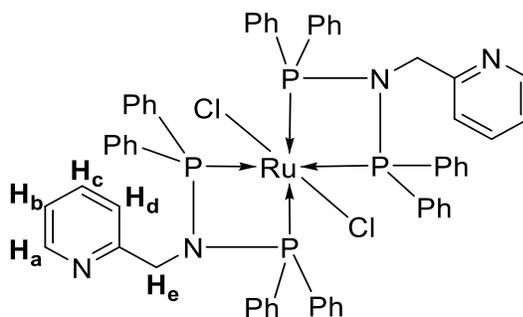


Figura 16. Complejo *trans*-dicloro-*bis-N,N*-bis(difenilfosfino)(piridin-2-il) metamina rutenio (II) (Ru6).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 8,06 (d, $J = 4,1$ Hz, H_a , 2H), 7,53 – 6,98 (m, PPh_2 , 44H), 6,79 – 6,62 (m, H_b , H_c , H_d , 6H), 4,90 – 4,79 (m, H_e , 4H). **$^{31}\text{P-NMR}$ (121 MHz, CDCl_3):** δ 74,31 (s, PPh_2 , 4P). **AE $\text{C}_{60}\text{H}_{52}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{P}_4\text{Ru}$ calculado (experimental):** C: 64,06 (63,10); H: 4,66 (4,65); N: 4,98 (4,77). **Rendimiento** 0,1426 g (25%).

4.6. Caracterización de los complejos de rutenio (II) sintetizados.

4.6.1. Discusión de la caracterización de los complejos por espectroscopía de resonancia magnética nuclear.

Los espectros de resonancia magnética nuclear de protones y fósforo son consistentes con lo informado en la literatura. Podemos ver un desapantallamiento de las señales, en comparación al ligando libre, esto se produce debido al efecto de coordinación del metal. En ambos espectros (^1H -RMN y ^{31}P -RMN) podemos apreciar que, a pesar de que en el complejo tiene dos ligandos idénticos estos presentan en algunos casos desplazamientos diferentes (**Ru1, Ru2, Ru3, Ru5**), lo que nos indica que la forma en que coordinan ambos ligandos no es simétrica en la molécula. Cabe destacar que como el metal utilizado es rutenio, este posee isómeros estructurales, y como los desplazamientos para los ligandos son diferentes tanto en protones como fósforo (donde incluso observamos dos señales con diferentes desplazamientos en el ^{31}P -RMN), esto nos indica que nos encontramos ante el isómero *cis*. Por lo tanto, los complejos obtenidos presentan las siguientes estructuras.

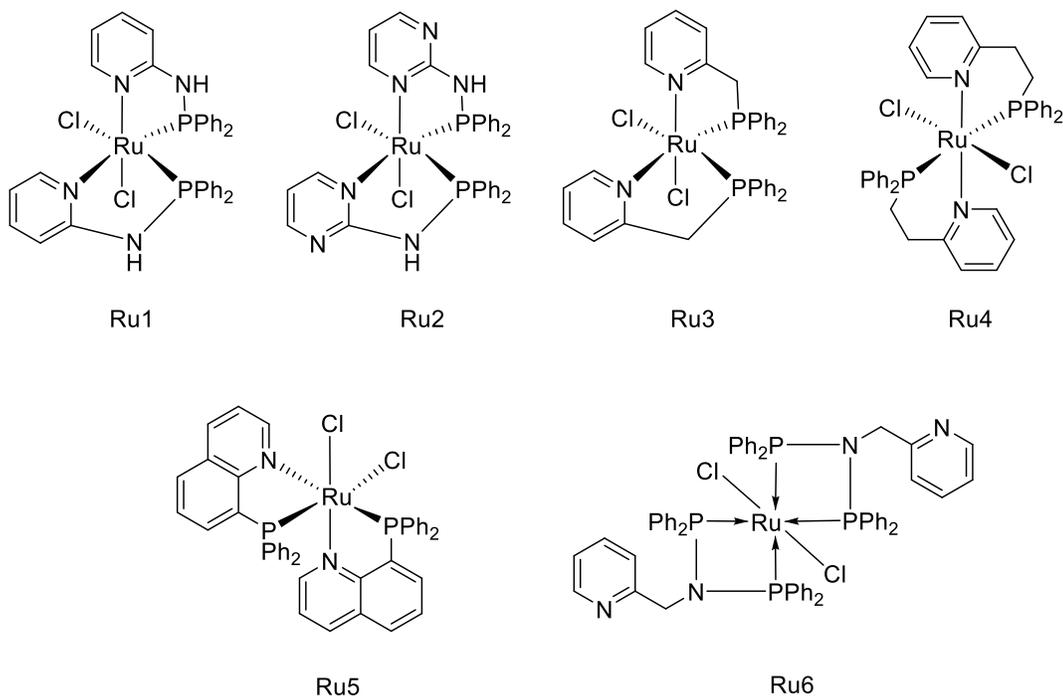


Figura 17. Complejos de rutenio (II) con ligandos fósforo-nitrógeno obtenidos.

4.6.2 Análisis elemental de los complejos de rutenio (II) que contienen los ligandos P-N sintetizados.

Todos los complejos sintetizados fueron analizados por esta técnica y cada una de las muestra por triplicado, los resultados se presentan en la siguiente tabla resumen.

Tabla 4. Análisis elemental complejos de rutenio (II) con ligandos P-N.

Especie		C (%)	H (%)	N (%)
Ru1	Teórico	56,05	4,15	7,69
	Experimental	54,14	4,21	6,91
Ru2	Teórico	52,61	3,86	11,50
	Experimental	51,23	3,82	9,87
Ru3	Teórico	59,57	4,44	3,86
	Experimental	58,56	4,38	3,63
Ru4	Teórico	60,48	4,81	3,71
	Experimental	59,83	4,82	3,56
Ru5	Teórico	63,16	4,04	3,51
	Experimental	58,32	3,96	2,96
Ru6	Teórico	64,06	4,66	4,98
	Experimental	63,02	4,63	4,76

De acuerdo con los resultados elementales obtenidos podemos apreciar una correspondencia entre el valor teórico y el valor experimental en los complejos de rutenio (II) sintetizados. No obstante, existen algunos casos en donde apreciamos desviaciones entre el valor teórico y calculado; esto se puede deber a diversos factores como la presencia de agua proveniente de los solventes utilizados en la ruta sintética y/o algún porcentaje de disolvente. Por otra parte,

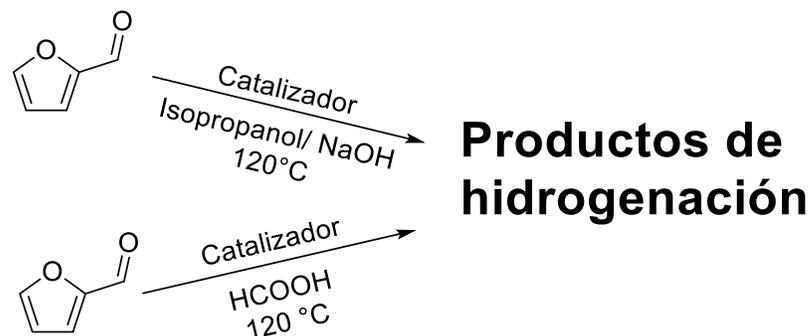
las muestras organometálicas son difíciles de combustionar al momento de realizar el análisis, lo que puede llevar a desviaciones en el valor experimental obtenido versus el valor teórico. Entre los complejos sintetizados, se descartó el uso del complejo Ru5 como catalizador debido a que el porcentaje de error entre el valor experimental y el teórico supero el 5%, lo que no asegura que el compuesto se encuentre puro. En consecuencia, las pruebas catalíticas se realizaron con los complejos Ru1, Ru2, Ru3, Ru4 y Ru6.

5. Resultados.

5.1. Transferencia de hidrógeno.

5.1.1. Hidrogenación catalítica de furfural.

Las reacciones catalíticas de hidrogenación de furfural por transferencia fueron realizadas en reactores de vidrio con un sistema *Starfish* para mantener un control digital de temperatura y agitación. Cada sistema catalítico fue cargado directamente en cada reactor y la reacción se llevó a cabo bajo atmósfera inerte con nitrógeno extra puro. Las reacciones catalíticas se llevaron a cabo a una temperatura de 120°C y 720 rpm, y se utilizó como fuente de hidrógeno una mezcla de 2-propanol con base (NaOH) o ácido fórmico según el sistema.



Esquema 17. Determinación de los productos de hidrogenación mediante cromatografía gaseosa.

Los posibles productos que se obtienen de la reacción de hidrogenación catalítica de furfural fueron determinados mediante cromatografía gaseosa, debido a las características que presentan como bajo peso molecular y bajo punto de ebullición. Para la determinación se diseñó un programa de temperaturas, el cual se resume en la tabla 5 y se puede observar en la figura 18.

Tabla 5. Programa cromatográfico para la reacción de hidrogenación de furfural.

Temp. inicial (°C)	Rampa de Temp (°C/min)	Temp final (°C)	Tiempo en isoterma (min)
50	-	50	0,5
50	2	90	0
90	15	150	2
Tiempo total del programa (min)	26,5		

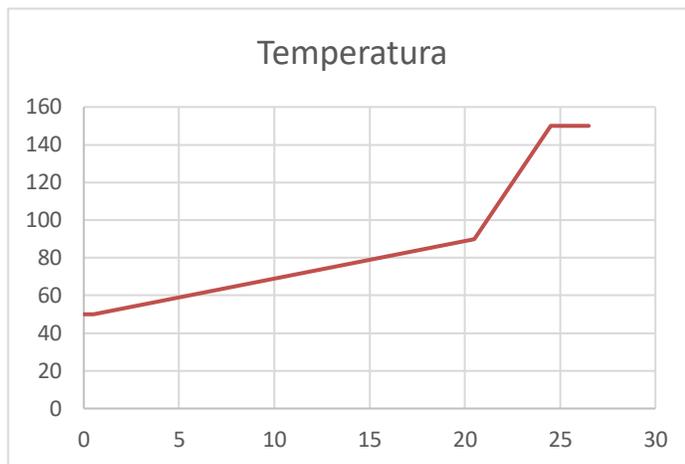


Figura 18. Gráfico del programa cromatográfico utilizado.

Una vez diseñado el programa cromatográfico antes descrito se determinaron los tiempos de retención de los posible productos de hidrogenación utilizando estándares obtenidos de *Merck* o *Sigma-Aldrich*. Los tiempos de retención para cada compuesto se observan en la tabla 6.

Tabla 6. Tiempo de retención para los posibles productos de la reacción de hidrogenación de furfural.

Compuesto	Tiempo de retención (min)
2-metilfurano	4,15
2-pentanol	6,31
Ciclopentanol	9,75
Furfural	12,32
Furfurilalcohol	13,57
1,2-pentanodiol	18,85

5.1.2. Optimización de condiciones.

Los complejos sintetizados fueron utilizados como catalizadores en la reducción catalítica de furfural mediante transferencia de hidrógeno. Dentro de las múltiples fuentes de hidrógeno que se disponen para este tipo de reacciones, hay dos que destacan sobre la mayoría, pues son amigables con el medio ambiente. Estas fuentes son el ácido fórmico y el 2-propanol, los cuales son de fácil manejo. El ácido fórmico es un subproducto de la biomasa obtenido de los desechos de la industria forestal [47], el cual se recupera a partir de la lignocelulosa, y el segundo es un alcohol secundario de gran uso en la industria química, el cual es generado de fuentes fósiles, por hidratación de propileno [48].

En este trabajo se estudió la reacción de transferencia de hidrógeno de furfural, utilizando dos fuentes de hidrógeno: ácido fórmico y 2-propanol/base. Para encontrar las condiciones óptimas en la reacción de hidrogenación de furfural se realizó una serie de ensayos con el complejo *cis*-dicloro-*cis*-*bis*-(*N*-(difenilfosfino)-2-aminopirimidin) rutenio (II) (Ru₂) donde se modificaron diversos parámetros que pueden afectar esta reacción (concentración de sustrato, tiempo de reacción y base, disolvente entre otros). Los parámetros estudiados en esta primera parte son tanto la fuente de hidrógeno (2-propanol/base, ácido fórmico, una sal de este ácido o una mezcla ácido fórmico/base), así como el disolvente en el que se llevó a cabo esta reacción. Los resultados de hidrogenación de furfural se resumen en la tabla 7.

Tabla 7. Hidrogenación de furfural utilizando el complejo Ru₂.

Entrada	Disolvente	Dador de H ₂	Tiempo	Conversión %
1	Tolueno	HCOOH	24 h	35
2	Tolueno	HCOOH/ NaOH	20 h	8
3	Tolueno	HCOOH/ Et ₃ N	20 h	50
4 ^a	Tolueno	HCOOH/ Et ₃ N	20 h	50
5	Agua	HCOOH	1 h	0
6 ^b	Acetato de etilo	HCOOH	19 h	0
7 ^b	THF	HCOOH	19 h	0
8	2-propanol	HCOOH	16 h	50
9 ^a	2-propanol	HCOOH	16 h	100
10 ^c	2-propanol	2-Prop /NaOH	1 h	100

10 mg (0,0137mmol) de Ru₂, relación S/C 200/1, relación FH/S 2/1, temperatura de reacción: 120°C, agitación: 720 rpm.

^a relación HCOOH/S 4/1.

^b Formiato de sodio en vez de ácido fórmico como fuente de hidrógeno.

^c 2-propanol como fuente de hidrógeno (Base/Catalizador 10/1).

Los resultados muestran que el disolvente sí tiene un efecto importante en la reacción de hidrogenación por transferencia, evidenciado en la reacción cuando fue llevada a cabo en tolueno y acetato de etilo (entradas 1, 2, 6 y 7) dónde se obtienen conversiones muy bajas, incluso nulas. Esto se explica debido a que el ácido fórmico es inmiscible con estos disolventes por lo cual se dificulta la interacción del catalizador con el dador de hidrógeno, afectando la formación de la especie Ru-H durante la reacción catalítica. Por otra parte, cuando se utilizó agua como disolvente no observamos reacción, esto podría deberse a la

descomposición del catalizador en este medio de reacción (hidrólisis) o la difícil interacción entre el catalizador y el dador de hidrógeno. Cabe destacar que al utilizar una mezcla de ácido fórmico/Et₃N (entradas 3) la conversión del sustrato aumento; pero esta se mantuvo constante, inclusive al aumentar la relación entre la molécula dadora de hidrogeno y el sustrato (entrada 4), por lo tanto, también se descarta para estudios posteriores. En contraste, el 2-propanol pareciera ser el mejor disolvente para esta reacción, pues funciona tanto en medio ácido con ácido fórmico (HCOOH) como fuente de hidrógeno (entrada 8 y 9), como en medio básico con hidróxido de sodio (NaOH) en donde el mismo disolvente (2-propanol) es la fuente de hidrógeno (entrada 10), con conversiones cercanas al 100%. Esto confirma nuestra hipótesis inicial, donde el disolvente más polar favorece la interacción entre el dador de hidrógeno y el complejo catalizador, favoreciendo la formación de una especie Ru-H.

Con estos antecedentes, se selecciona el 2-propanol como disolvente y fuente de hidrógeno (con NaOH como co-catalizador) y se procede a hacer un estudio cambiando la relación sustrato/catalizador, así como también la cantidad de base que se le agregó. Los resultados obtenidos para una serie de ensayos en los que se varían los parámetros antes mencionados se observan en la siguiente tabla.

Tabla 8. Hidrogenación de furfural catalizada por el complejo de rutenio Ru2 utilizando 2-propanol en medio básico como fuente de hidrógeno.

Entrada	Relación S/C	Relación B/C	Tiempo	Conversión %
1	200/1	10/1	1 h	100
2	500/1	10/1	1h	40
3	500/1	50/1	1 h	100
4 ^a	-	-	24 h	20

10 mg (0,0137mmol) de Ru2, disolvente: 2-propanol, base: NaOH, temperatura de reacción 120°C, agitación 720 rpm.

^a Reacción sin catalizador, furfural (2,74 mmol), base (0,137 mmol).

La tabla 8 resume los resultados catalíticos en la reacción de hidrogenación de furfural modificando la relación base/catalizador y la relación sustrato/catalizador. Al aumentar la relación sustrato/catalizador de 200/1 a 500/1 para una misma concentración de base, la conversión disminuye, lo cual es debido a la menor cantidad de catalizador activo para reaccionar con el sustrato. Por otro parte, cuando la concentración de base se incrementó de 10/1 a 50/1 la conversión incrementó al 100% para una relación sustrato catalizador de 500/1. Esto se explica, debido a que la base reacciona con el 2-propanol para formar el dador de hidrógeno, a mayor concentración de esta especie, mayor debe ser la actividad.

5.1.3. Efecto del ligando auxiliar.

En muchas de las reacciones catalíticas en fase homogénea, es necesario el uso de un ligando auxiliar, este se emplea para mejorar la estabilidad del metal, ya que este se encuentra en un medio reductor. Es por ello, que se ha evaluado el uso de PPh_3 como ligando auxiliar, pues este ligando ya ha sido informado cumpliendo esta función en una serie de reacciones de hidrogenación y carbonilación [48-51]. Además, se utilizó el mismo ligando fósforo-nitrógeno contenido en el complejo como ligando auxiliar pues su carácter hemilábil podría mejorar su estabilidad relativa en el medio de reacción. En la tabla 9 se encuentran resumidos los resultados obtenidos para una serie de ensayos.

Tabla 9. Efecto del ligando auxiliar sobre la hidrogenación de furfural catalizada por el complejo de rutenio Ru₂ utilizando 2-propanol como fuente de hidrógeno.

Entrada	Ligando auxiliar	Relación S/C	Relación B/C	Tiempo (h)	Conversión %	Selectividad FFA (%)
1	-	200/1	10/1	1	100	65
2	PPh ₃	200/1	10/1	1	100	60
4		500/1	50/1	1	100	60
5	PPh ₃	500/1	50/1	1	76	60
6	L2	500/1	50/1	1	89	60
7		1000/1	10/1	1,5	50	60
8 ^a				24	50	50

Disolvente: 2-propanol, co-catalizador: NaOH, 10 mg (0,0137mmol) de Ru₂, temperatura de reacción: 120°C, agitación: 720 rpm

^a Sin catalizador, solo furfural (1,31 g; 13,7 mmol) y NaOH (0,685 mmol).

Con los resultados obtenidos podemos notar que, al agregar un equivalente de ligando auxiliar, en este caso trifenilfosfina, disminuye la conversión del catalizador, debido a una competencia por el centro metálico entre el ligando auxiliar y el sustrato. Esto se confirma cuando se incrementa la concentración de sustrato donde se produce un incremento de la actividad de más del 10% (entradas 5 y 6).

5.2. Actividad catalítica en hidrogenación de furfural catalizada por compuestos de rutenio (II), empleando 2-propanol como dador de hidrógeno.

Una vez optimizadas las condiciones de la reacción de hidrogenación de furfural utilizando el catalizador Ru2, se procedió a completar el estudio catalítico utilizando todos los catalizadores sintetizados. Para ello, se utilizó una relación sustrato/catalizador de 1000/1, buscando lograr la máxima conversión en tiempo razonables que son de dos horas para esta reacción. Estos resultados son resumidos en la tabla 10.

Tabla 10. Hidrogenación de furfural catalizada por los complejos de rutenio (II) sintetizados anteriormente, utilizando 2-propanol como fuente de hidrógeno.

Entrada	Complejo de rutenio	Conversión (%)	Selectividad FFA (%)	Ácido 2-furoico (%)
1	$\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2$	10	-	-
2	Ru1	46	50	50
3	Ru2	50	50	50
4	Ru3	48	50	50
5	Ru4	40	50	50
6	Ru6	62	53	47

Disolvente: 2-propanol, 0,0137mmol de Ru, Relación S/C 1000/1, relación B/C 10/1, temperatura de reacción: 120°C, agitación: 720rpm, tiempo de reacción 2h, FFA= Furfuril alcohol.

Para los catalizadores estudiados no se observan mayores variaciones en la conversión y la selectividad de la reacción de hidrogenación de furfural.

Como uno de los factores críticos es la cantidad de base que se utiliza en la reacción (como se puede apreciar en la tabla 9 entrada 4) se decidió estudiar nuevamente los complejos sintetizados, pero esta vez con una relación base/catalizador de 50/1. Los resultados obtenidos en este caso se observan en la tabla 11.

Tabla 11. Influencia del aumento base en la hidrogenación de furfural catalizada por complejos de rutenio (II) utilizando 2-propanol como fuente de hidrógeno.

Entrada	Complejo de rutenio	Conversión (%)	Selectividad FFA (%)	Acido 2-furoico (%)
1	Ru1	100	55	45
2	Ru2	100	60	40
3	Ru3	100	50	50
4	Ru4	100	50	50
5	Ru6	100	50	50

Disolvente: 2-propanol, 0,0137mmol de Ru, Relación S/C 1000/1, relación B/C 10/1, temperatura de reacción: 120°C, agitación: 720rpm, tiempo de reacción: 2 h, FFA= Furfuril alcohol.

En este caso todos los complejos obtuvieron una conversión del 100% en 2 horas, pero observamos la aparición de un sólido el cual no pudo ser cuantificado en un principio. A medida que se aumentó la cantidad de sustrato en la reacción de hidrogenación de furfural se observó el aumento de este precipitado. Al

analizar por cromatografía gaseosa una muestra (la cual fue previamente filtrada) que contenía este compuesto se determinó nuevamente una señal con un tiempo de retención que no coincide con ninguno de los productos esperados para esta reacción. El sólido fue separado del medio de reacción, lavado con pequeñas porciones de éter dietílico y secado para ser analizado por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS). Este análisis indicó que el precipitado obtenido en esta reacción corresponde al “ácido 2-furoico”, el cual se produce a partir de la oxidación del furfural. No obstante, a pesar de la presencia de ácido 2-furoico se sigue observando la señal correspondiente al furfural alcohol en el cromatograma (y la respectiva disminución de la señal del furfural).

Los resultados obtenidos muestran que en la hidrogenación de furfural en medio básico coexisten dos mecanismos por los cuales se forma el furfural alcohol, uno de ellos es la hidrogenación catalítica y el segundo la reacción de Cannizzaro [52, 53]. *Li* y colaboradores, así como también *Zhao* y colaboradores, han intentado llevar a cabo la hidrogenación de diferentes aldehídos en medio ácido y básico; uno de los sustratos presentes en estos estudios fue el furfural, el cual se intentó hidrogenar en medio básico, y presentó resultados similares a los obtenidos en este trabajo utilizando los complejos de rutenio (II). En el caso de *Li* y colaboradores concluyeron que la reacción que estaba predominando en medio básico correspondía a la reacción de Cannizzaro [52, 53]. En esta reacción, aldehídos que carecen de hidrógenos α , como es el caso del furfural, sufren una

autoxidación-reducción para dar paso a una mezcla de un alcohol y de un ácido carboxílico (o su sal) [54].

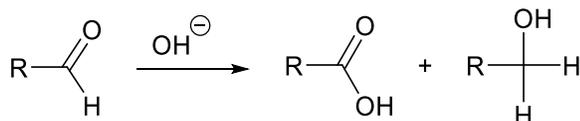
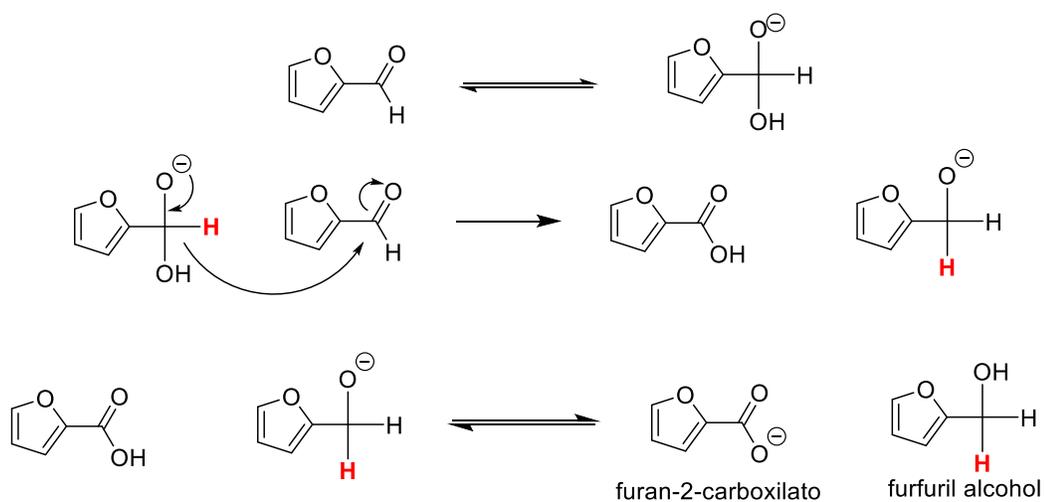
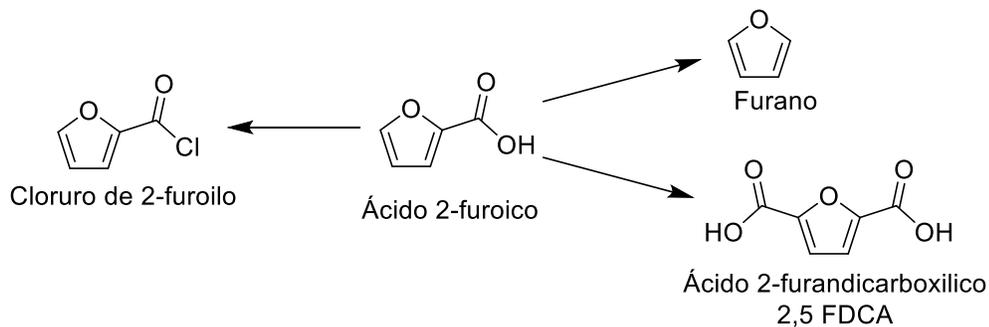


Figura 19. Reacción de Cannizzaro.



Esquema 18. Mecanismo de reacción de la reacción de Cannizzaro.

El ácido 2-furoico también es un producto de interés dentro de la industria química, ya que es utilizado como conservante de alimentos, y como sustrato para la producción de anhídrido maleico, herbicidas e incluso como monómero para la obtención de resinas [55, 56].



Esquema 19. Productos de interés a partir del ácido 2-furoico.

Buscando una metodología que permitiera incrementar la selectividad al furfural alcohol se procedió a realizar un estudio catalítico de esta reacción en ácido fórmico como fuente de hidrógeno.

5.3. Actividad catalítica en hidrogenación de furfural catalizada por compuestos de rutenio (II) empleando ácido fórmico como dador de hidrógeno.

En una segunda etapa del estudio se utilizó ácido fórmico como dador, el cual se considera una fuente renovable de hidrógeno. Los complejos fueron estudiados en una relación sustrato/catalizador de 200/1 y una relación de ácido fórmico/sustrato de 4/1. Los resultados obtenidos se resumen en la tabla 12.

Tabla 12. Hidrogenación de furfural en medio ácido (HCOOH para dar el medio ácido y como fuente de hidrógeno).

Entrada	Complejo de rutenio	Tiempo de reacción (h)	Conversión (%)	Selectividad (%)	TOF (h ⁻¹)
1	Ru1	18	75	100	8,3
2	Ru2	16	100	100	12,5
3	Ru3	18	80	100	8,9
4	Ru4	18	72	100	8
5	Ru6	18	92	90	9,2

Disolvente: 2-propanol, temperatura de reacción: 120°C , 0,0137mmol de Ru, Relación S/C 200/1, relación HCOOH/S 4/1, relación ligando auxiliar/catalizador 1/1, agitación: 720rpm.

Los complejos de rutenio estudiados mostraron elevada actividad y selectividad en la hidrogenación de furfural, obteniéndose como único producto furfúril alcohol. En general las reacciones catalíticas homogéneas de cualquier tipo se pueden ver favorecidas por la naturaleza de los ligandos que posee el metal en su esfera de coordinación. En la hidrogenación homogénea, la presencia de ligandos que contienen grupos dadores de densidad electrónica facilita la formación de la especie catalíticamente activa, que en este caso corresponde a la especie **Ru-H** (Esquema 4). Asimismo, el ligando permite la estabilización del centro metálico durante el transcurso de la reacción catalítica, esto debido a su característica hemilábil, la que permite que una parte del ligando se pueda

descoordinar del centro metálico para dar paso a la formación de la especie catalíticamente activa, así como nuevamente coordinarse al metal para estabilizar los intermediarios metálicos durante la reacción catalítica [57].

5.4. Gota de mercurio.

Para corroborar que la reacción de hidrogenación catalítica de furfural está siendo catalizada por los complejos de rutenio (II) y no por nanopartículas del metal es que se realizó el experimento de la gota de mercurio, el que consiste en agregar una gota de mercurio (Hg) al medio de reacción. Si en el medio de reacción se encontraran nanopartículas de rutenio (las cuales podrían catalizar la reacción) estas formarían una amalgama con el Hg agregado, y por lo tanto la conversión disminuiría significativamente. Para este estudio se utilizó el complejo Ru₂, los resultados obtenidos para este experimento se observan en la tabla 13.

Tabla 13. Experimento de la gota de mercurio.

Entrada	Tiempo (h)	Fuente H ₂	Relación S/C	Conversión (%)	Selectividad FFA (%)
1 ^a	0,25	2-propanol	500/1	100	60
2 ^b	16	HCOOH	200/1	100	100

Disolvente: 2-propanol, agitación 720rpm, temperatura reacción: 120°C, 0,0137mmol de Ru, relación ligando auxiliar/catalizador: 1/1.

^a relación base/catalizador 50/1.

^b relación HCOOH/S 4/1.

Con los resultados obtenidos podemos asegurar que las reacciones han sido catalizadas en todo momento por los complejos de rutenio (II) y no por la presencia de nanopartículas del metal en el medio.

5.5. Efecto de los ligandos P-N en los complejos de rutenio (II) que catalizan la reacción de hidrogenación de furfural.

En base a los resultados obtenidos, podemos agrupar los complejos de rutenio estudiados en hidrogenación catalítica en dos grupos: los complejos Ru1, Ru2, Ru3 y Ru4 se encuentran coordinados de la forma P-N bidentado. Dentro de este mismo grupo existen diferencias marcadas en la estructura de los ligandos que poseen los complejos de rutenio (II). En el caso de los complejos Ru1 y Ru2 estos presentan un grupo amino (-NH) que en algunos casos se ha demostrado que juega un rol importante en algunos ciclos catalíticos [58]. Ahora bien, entre estos dos compuestos observamos una leve diferencia, pues el compuesto Ru1 presenta un grupo pirídínico, mientras que el Ru2 posee un grupo pirimidínico. Este átomo de nitrógeno adicional que posee el ligando L2, y por consiguiente el complejo Ru2 puede aumentar la densidad electrónica del centro metálico favoreciendo la formación de la especie metal-hidruro (Ru-H). Este hecho se

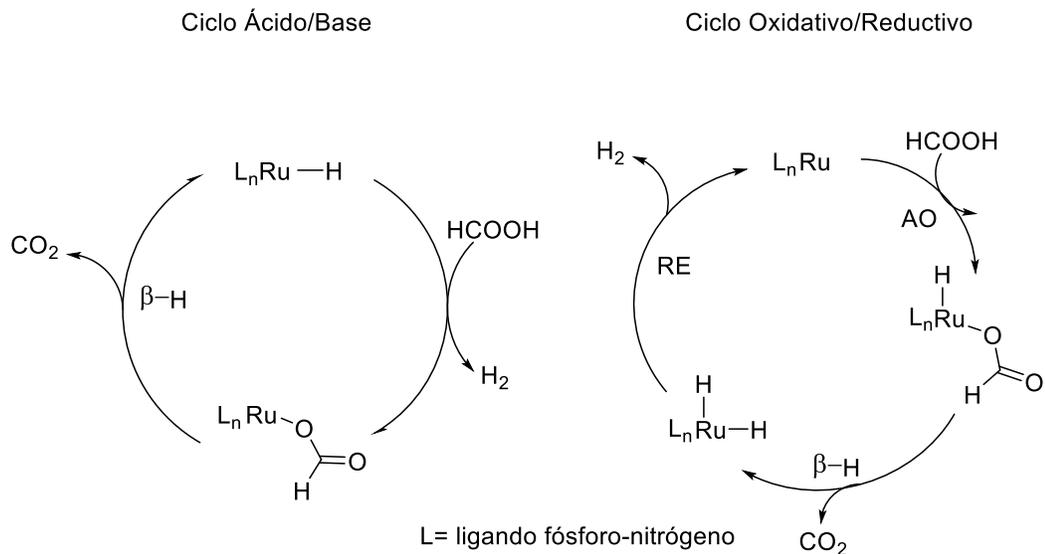
confirma al observar que el catalizador Ru2, tiene mejor actividad que el catalizador Ru1.

Por otro lado, el segundo grupo de complejos Ru3 y Ru4 son fosfinas convencionales donde existe un enlace P-C, que al igual que los anteriores favorecen la entrega de densidad electrónica al centro metálico, pero su influencia no es tan marcada como la de los ligandos anteriores (L1 y L2). Ru3 presenta un anillo de coordinación de 5 miembros, mientras que Ru4 un anillo de 6 miembros, lo que hace que el ángulo de mordida del complejo catalizador sea diferente. Esto influye notablemente la forma en que el ligando se coordina al centro metálico, lo cual puede afectar la actividad y selectividad en el momento en el que ocurra la reacción catalítica [59]. Esto se observa claramente en el espectro ^{31}P -RMN, pues el complejo Ru3 posee una disposición **cis** mientras que el complejo Ru4 una disposición **trans**. De los resultados obtenidos se puede concluir que un menor ángulo de mordida favorece la reacción catalítica de hidrogenación estudiada, esto podría deberse a que un mayor ángulo de mordida favorece la estabilidad del complejo, lo que dificulta su interacción con el sustrato. Finalmente, el complejo Ru6, es diferente a los discutidos anteriormente, pues es un ligando del tipo difosfina (P-P). Este tipo de ligandos han sido ampliamente estudiados en reacciones catalíticas y a pesar de que poseen buenas conversiones estos no son tan selectivos [60].

5.6. Mecanismo de hidrogenación de furfural catalizada por complejos de rutenio (II) con ligandos P-N.

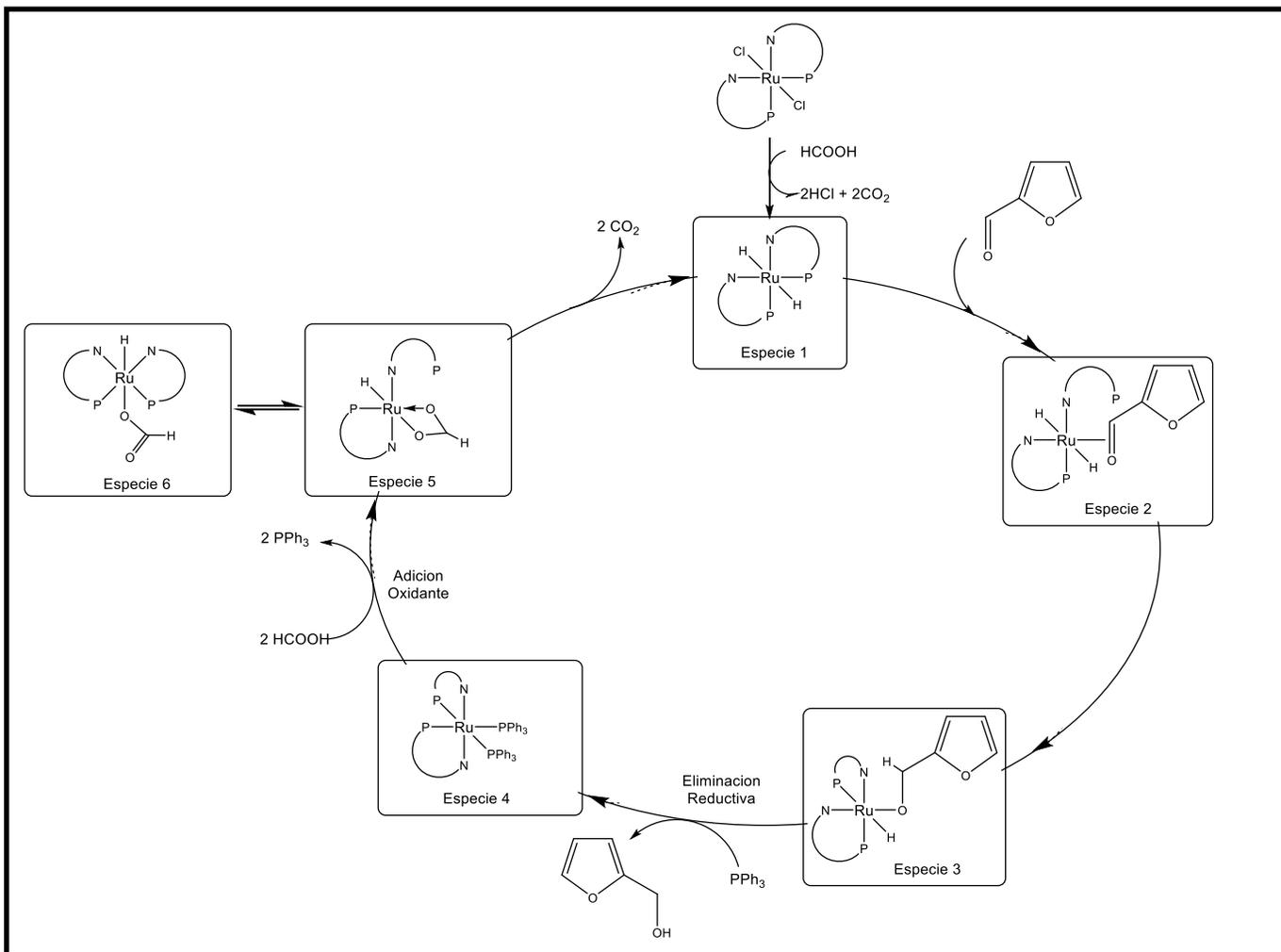
Los complejos de rutenio (II) sintetizados han demostrado ser catalizadores efectivos y selectivos en la hidrogenación de furfural para dar furfural alcohol, utilizando como fuente dadora de hidrógeno ácido fórmico. Este resultado es interesante, ya que al utilizar ácido fórmico como fuente de hidrógeno, se reducen muchos de los riesgos asociados al uso de hidrógeno gaseoso, pues este último es un gas inflamable y que por lo general requiere de elevadas presiones. Por otro lado, el ácido fórmico es un líquido el cual es mucho más fácil de manipular, además de ser una fuente renovable.

Diversos grupos de estudio han empleado ácido fórmico como fuente de hidrógeno en fase homogénea para lograr la hidrogenación de olefinas, iminas o carbonilos haciendo uso de diferentes metales, tales como Ir(III), Rh(III), Pd(II) e incluso Ru(II) [61-63]. Con esta información como referencia, sabemos que los complejos de rutenio se activan a través de un ciclo ácido/base y de un ciclo oxidativo/reductor como se observa en el esquema 20; esto genera la especie Ru-H que es la especie catalíticamente activa.



Esquema 20. Activación de los complejos de rutenio (II) que contienen ligandos P-N por ácido fórmico.

El mecanismo de activación mediante ácido fórmico [64] nos permite proponer un posible mecanismo para la hidrogenación de furfural catalizada por compuestos de rutenio (II) con ligandos fósforo-nitrógeno (Esquema 21).



Esquema 21. Ciclo catalítico propuesto para la hidrogenación de furfural en medio ácido con HCOOH

A la formación de la especie 1 en el ciclo catalítico, le sigue la descoordinación parcial del ligando P-N; en este caso la descoordinación del átomo de fósforo (esto debido a la teoría de ácido-base dureza-blandura de Pearson) [65] lo que permite la interacción del sustrato con el centro metálico a través del enlace carbono-oxígeno del grupo aldehído (especie 2). Luego esta especie sufre la migración de uno de los hidruros del centro metálico al sustrato, y la formación de un enlace Ru-O (especie 3). Esta especie sufre rápidamente la migración del segundo átomo de hidrógeno generando furfural alcohol como único producto. Posteriormente en forma concertada se produce la eliminación reductiva (especie 4). La especie de Ru(0) generada en este ciclo sufre una adición oxidante de ácido fórmico, dando paso a las especies 5 y 6 que se encuentran en equilibrio. Estas especies sufren una activación regenerando la especie 1 para iniciar un nuevo ciclo catalítico.

6. Conclusiones

1.- Se logró sintetizar una serie de 6 ligandos fósforo-nitrógeno con buenos rendimientos y alto grado de pureza. Estos fueron caracterizados por análisis elemental, así como por espectroscopía de ^1H -RMN y ^{31}P -RMN.

2.- De la misma manera, se logró sintetizar y caracterizar una serie de 5 complejos de rutenio (II) que contienen ligandos fósforo-nitrógeno. Los complejos fueron caracterizados por análisis elemental, y por espectroscopía de ^1H -RMN y ^{31}P -RMN. Debido al error presentado por el complejo Ru5 en su análisis elemental es que se decidió descartar para los estudios catalíticos posteriores.

3.- Se obtuvieron una serie de catalizadores de rutenio (II) con ligandos fósforo-nitrógeno, los cuales son activos catalizadores en la reacción de hidrogenación de furfural utilizando dos dadores de hidrógeno: 2-propanol/base y ácido fórmico.

4.- Los estudios de hidrogenación de furfural en medio básico empleando 2-propanol como dador de hidrógeno mostraron elevada actividad en menos de 2 horas de reacción, sin embargo, la reacción de hidrogenación de furfural compite con la reacción de Cannizzaro obteniéndose dos productos: ácido 2-furoico y furfural alcohol.

5.- La reacción de hidrogenación de furfural con ácido fórmico como dador de hidrógeno mostro actividades cercanas al 100%, con elevada selectividad, sin embargo, el tiempo que la reacción requiere es muchísimo mayor que cuando se utiliza 2-propanol como dador de hidrógeno. La ventaja del ácido fórmico es que se produce un único producto en la reacción, el cual es furfuril alcohol, obteniéndose una selectividad del 100%.

6.- El complejo Ru₂ es el mejor catalizador en este estudio con conversiones cercanas al 100% al cabo de 16 horas de reacción, con una selectividad del 100% al furfuril alcohol.

7.- Los efectos dadores de densidad electrónica de los ligando fósforo-nitrógeno facilita la formación de la especie Ru-H, esto basado en las actividades mostradas por el catalizador Ru₁ y Ru₂, en los cuales se observa un incremento de la actividad al existir mayor densidad electrónica sobre el ligando, la cual es transferida al metal por el efecto de coordinación.

7. Bibliografía

1. P. T. Anastas, T. C. Williamson, *“Green Chemistry: Designing Chemistry for Environment”*, ACS Symposium Series, Washington D. C., **1996**, pp. 833-834.
2. P.T Anastas, J. C. Warner, *“Green Chemistry Theory and Practice”*, Oxford University Press, Oxford, **1998**, p. 30.
3. A. S Matlack, *“Introduction to Green Chemistry”*, Marcel Dekker, New York 2001.
4. Clark, J., Macquarrie, D. (2008). *“Handbook of green chemistry and technology”*. Oxford: Blackwell Science, p. 10.
5. Anon, (2018). [online] Available at: <http://science.sciencemag.org/content/309/5731/101> [Accessed 30 Nov. 2018].
6. Mäki-Arvela, P., Holmbom, B., Salmi, T., Murzin, D. *Recent Progress in Synthesis of Fine and Specialty Chemicals from Wood and Other Biomass by Heterogeneous Catalytic Processes*. *Catalysis Reviews*, **2007**, 49(3), p.197.
7. Bozell, J., Petersen, G. *Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates—the US Department of Energy’s “Top 10” revisited*. *Green Chemistry*, **2010**, 12(4), pp. 540-541.
8. Climent, M., Corma, A., Iborra, S. *Converting carbohydrates to bulk chemicals and fine chemicals over heterogeneous catalysts*. *Green Chemistry*, **2011**, 13(3), p. 520.
9. Alonso, D., Bond, J., Dumesic, J. *Catalytic conversion of biomass to biofuels*. *Green Chemistry*, **2010**, 12(9), p. 1494.
10. Li, X., Jia, P., Wang, *Furfural: A Promising Platform Compound for Sustainable Production of C4 and C5 Chemicals*. *ACS Catalysis*, **2016**, 6(11), pp. 7621-7628.

11. Rural Industries Research and Development Corporation, Australian Government (2006), "Furfural chemicals and biofuels from agriculture". Referencia completa
12. Gao, Y., Jaenicke, S., Chuah, G. *Highly efficient transfer hydrogenation of aldehydes and ketones using potassium formate over AlO(OH)-entrapped ruthenium catalysts*. Applied Catalysis A: General, **2014**, 484, pp. 51-58.
13. Dohade, M., Dhepe, P. *Efficient hydrogenation of concentrated aqueous furfural solutions into furfuryl alcohol under ambient conditions in presence of PtCo bimetallic catalyst*. Green Chemistry, **2017**, 19(4), pp. 1144-1154.
14. Gong, W., Chen, C., Zhang, H., Zhang, Y., Zhang, Y., Wang, G., Zhao, H. *Highly selective liquid-phase hydrogenation of furfural over N-doped carbon supported metallic nickel catalyst under mild conditions*. Molecular Catalysis, **2017**, 429, pp. 51-59.
15. Zhang, M., Tan, D., Li, H., Young, D., Wang, H., Li, H., Lang, J. *Switchable Chemoselective Transfer Hydrogenations of Unsaturated Carbonyls Using Copper(I) N-Donor Thiolate Clusters*. The Journal of Organic Chemistry, **2018**, 83(3), pp. 1204-1215.
16. Huang, F., Li, W., Lu, Q., Zhu, X. *Homogeneous Catalytic Hydrogenation of Bio-Oil and Related Model Aldehydes with RuCl₂(PPh₃)₃*. Chemical Engineering & Technology, **2010**, 33(12), pp. 2082-2088.
17. Paganelli, S., Piccolo, O., Pontini, P., Tassini, R., Rathod, V. *Aqueous-phase hydrogenation and hydroformylation reactions catalyzed by a new water-soluble [rhodium]-thioligand complex*. Catalysis Today, **2015**, 247, pp. 64-69.
18. Deuss, P., Barta, K., de Vries, J. *Homogeneous catalysis for the conversion of biomass and biomass-derived platform chemicals*. Catal. Sci. Technol., **2014**, 4(5), pp. 1174-1196.
19. Hu, Q., Yang, L., Fan, G., Li, F. *Hydrogenation of biomass-derived compounds containing a carbonyl group over a copper-based nanocatalyst: Insight into the origin and influence of surface oxygen vacancies*. Journal of Catalysis, **2016**, 340, pp. 184-195.

20. Zhu, L. (2005). *Surface temperature excess in heterogeneous catalysis (PhD Thesis)*, Delft University of Technology, Netherlands.
21. Bayón, J., Gomes, P., Moya, S., Oro Merlín, L., Sanchez, R., dos Santos, E., Sola, E., Torrens, H. (2000). *Fundamentos y aplicaciones de la catálisis homogénea*. Zaragoza: Universidad de Zaragoza. Ch. 1.
22. Camus, A., Mestroni, G., Zassinovich, G. *Hydrogen transfer reactions from alcohols to α,β -unsaturated ketones: [Ir(3,4,7,8-Me₄-phen)COD]Cl, a very active catalyst precursor*. Journal Of Organometallic Chemistry, **1980**, 184(1), C10-C12.
23. Zassinovich, G., Mestroni, G., Gladiali, S. *Asymmetric hydrogen transfer reactions promoted by homogeneous transition metal catalysts*. Chemical Reviews, **1992**, 92(5), pp. 1051-1069.
24. Neeli, C., Chung, Y., Ahn, W. *Catalytic Transfer Hydrogenation of Furfural to Furfuryl Alcohol by using Ultrasmall Rh Nanoparticles Embedded on Diamine-Functionalized KIT-6*. ChemCatChem, **2017**, 9(24), pp. 4570-4579.
25. Grosselin, J.M., Mercier, C., Allmang, G., Grass, F. *Selective Hydrogenation of α,β -Unsaturated Aldehydes in Aqueous Organic Two-Phase Solvent Systems, Using Ruthenium or Rhodium Complexes of Sulfonated Phosphine*, Organometallics, **1991**, 10(7), pp. 2126-2133.
26. Ma, B., Miao, T., Sun, Y., He, Y., Liu, J., Feng, Y., Chen, H., Fan, Q. *A New Class of Tunable Dendritic Diphosphine Ligands: Synthesis and Applications in the Ru-Catalyzed Asymmetric Hydrogenation of Functionalized Ketones*. Chemistry - A European Journal, **2014**, 20(32), pp. 9969-9978.
27. Kharat, A., Bakhoda, A., Jahromi, B. *Ru(II) xantphos complex as an efficient catalyst in transfer hydrogenation of carbonyl compounds*. Inorganic Chemistry Communications, **2011**, 14(7), pp. 1161-1164.

28. Biswajit, D., Dipak, K. D. *Ruthenium(II) carbonyl complexes of P,P and P,O donor diphosphine ligands, Ph₂P(CH₂)_nPPh₂ and Ph₂P(CH₂)_nP(O)Ph₂, n = 2, 3 and their activities in catalytic transfer hydrogenation reactions*, Journal of Coordination Chemistry, **2018**, 71(8), pp. 1205-1213.
29. Abarca, G. (2013) *Metoxycarbonilación de olefinas catalizada por compuestos de paladio (II) conteniendo ligandos fósforo-nitrógeno en medios bifásicos y de líquidos iónicos (Tesis Doctoral)*, Universidad de Chile, Chile.
30. Dekker, G., Buijs, A., Elsevier, C., Vrieze, K., Van Leeuwen, P., Smeets, W. *New neutral and ionic methyl and chloro palladium and platinum complexes containing hemilabile phosphorus-nitrogen ligands. Study of the insertion of carbon monoxide into the metal-methyl bond*. Organometallics, **1992**, 11(5), pp. 1937-1948.
31. Aguirre, P., Lagos, C., Moya, S., Zúñiga, C., Vera-Oyarce, C., Sola, E. *Methoxycarbonylation of olefins catalyzed by palladium complexes bearing P,N-donor ligands*. Dalton Transactions, **2007**, (46), pp. 5419-5426.
32. Sánchez-Rodríguez, E., Fragoso-Medina, A., Ramírez-Meneses, E., Gouygou, M., Ortega-Alfaro, M., López-Cortés, J. *[N,P]-pyrrole-phosphine ligand: An efficient and robust ligand for Ru-catalyzed transfer hydrogenation microwave-assisted reactions*. Catalysis Communications, **2018**, 115, pp. 49-54.
33. Utepova, I., Serebrennikova, P., Streltsova, M., Musikhina, A., Fedorchenko, T., Chupakhin, O., Antonchick, A. *Enantiomerically Enriched 1,2-P,N-Bidentate Ferrocenyl Ligands for 1,3-Dipolar Cycloaddition and Transfer Hydrogenation Reactions*. Molecules, **2018**, 23(6), p 1311.
34. Hagen, J. (2015). *Industrial catalysis A Practical Approach, 3rd Edition*. Weinheim: Wiley - VCH, pp. 1-8.
35. Williams, D., Lawton, M. *Drying of Organic Solvents: Quantitative Evaluation of the Efficiency of Several Desiccants*. The Journal Of Organic Chemistry, **2010**, 75(24), pp. 8351-8354.

36. Kermagoret, A., Braunstein, P. *Mono- and Dinuclear Nickel Complexes with Phosphino-, Phosphinito-, and Phosphonitopyridine Ligands: Synthesis, Structures, and Catalytic Oligomerization of Ethylene*. *Organometallics*, **2008**, 27(1), pp. 88-99.
37. Speiser, F., Braunstein, P., Saussine, L. *New Nickel Ethylene Oligomerization Catalysts Bearing Bidentate P,N-Phosphinopyridine Ligands with Different Substituents α to Phosphorus†*. *Organometallics*, **2004**, 23(11), pp. 2625-2632.
38. Carlson, B., Eichinger, B., Kaminsky, W., Phelan, G. *Complexes of Osmium with the 2-[(Diphenylphosphanyl)-methyl]-pyridine Ligand*. *The Journal of Physical Chemistry C*, **2008**, 112(21), pp. 7858-7865.
39. Hung-Low, F., Klausmeyer, K. *Silver coordination complexes of 2-(diphenylphosphinomethyl)pyridine and their bipyridine derivatives*. *Inorganica Chimica Acta*, **2008**, 361(5), pp. 1298-1310.
40. Gulyás, H., Benet-Buchholz, J., Escudero-Adan, E., Freixa, Z., van Leeuwen, P. *Ionic Interaction as a Powerful Driving Force for the Formation of Heterobidentate Assembly Ligands*. *Chemistry - A European Journal*, **2007**, 13(12), pp. 3424-3430.
41. Njie Jiménez, A. (2015). *Complejos de rutenio y ligandos P-N-donores: Aplicación en Catálisis (Tesis Doctoral)*. Universidad Autónoma de Barcelona, España. pp. 34-36.
42. Toto, S., Doi, J. *A functionalized alkylidiphenylphosphine as an efficient and mild reagent in carbon tetrachloride-promoted substitution reactions: kinetics and mechanism of the reaction in chloroform*. *The Journal of Organic Chemistry*, **1987**, 52(22), pp. 4999-5003.
43. Schmitt, A., Robert, V., Dutasta, J., Martinez, A. *Synthesis of the First Water-Soluble Hemicryptophane Host: Selective Recognition of Choline in Aqueous Medium*. *Organic Letters*, **2014**, 16(9), pp. 2374-2377.
44. Suttill, J., Wasserscheid, P., McGuinness, D., Gardiner, M., Evans, S. *A survey of pendant donor-functionalised (N,O) phosphine ligands for Cr-catalysed ethylene tri- and tetramerisation*. *Catal. Sci. Technol.* **2014**, 4, pp. 2574-2588.

45. Liu, R., Cheng, H., Wang, Q., Wu, C., Ming, J., Xi, C. *Selective hydrogenation of unsaturated aldehydes in a poly(ethylene glycol)/compressed carbon dioxide biphasic system*. *Green Chemistry*, **2008**, 10(10), pp. 1082-1086.
46. Komiya, S. (1997) "Synthesis of Organometallic Compounds: A Practical Guide". John Wiley & Sons, 1997, p. 196.
47. Bulushev, D., Ross, J. *Towards Sustainable Production of Formic Acid*. *Chemsuschem*, **2018**, 11(5), pp. 821-836.
48. Papa, A. J. (2000) "Propanols". *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH, pp. 4-7.
49. Del Río, I., Ruiz, N., Claver, C., van der Veen, L., van Leeuwen, P. *Hydroxycarbonylation of styrene with palladium catalysts*. *Journal Of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2000**, 161(1-2), pp. 39-48.
50. Dekker, G., Elsevier, C., Vrieze, K., van Leeuwen, P., Roobeek, C. *Influence of ligands and anions on the insertion of alkenes into palladium-acyl and palladium-carbomethoxy bonds in the neutral complex (dppp)Pd(C(O)CH₃)Cl and the ionic complexes [(P-P)PdR(L)]⁺SO₃CF₃⁻ (P-P = dppe, dppp, dppb; R = C(O)CH₃, L = CH₃CN, PPh₃; R = C(O)OCH₃, L = PPh₃)*. *Journal Of Organometallic Chemistry*, **1992**, 430(3), pp. 357-372.
51. Ogweno, A., Ojwach, S., Akerman, M. (Pyridyl)benzoazole ruthenium(ii) and ruthenium(iii) complexes: role of heteroatom and ancillary phosphine ligand in the transfer hydrogenation of ketones. *Dalton Trans.*, **2014**, 43(3), pp. 1228-1237.
52. Li, H., Li, Y., Fang, Z., Smith, R. *Efficient catalytic transfer hydrogenation of biomass-based furfural to furfuryl alcohol with recyclable Hf-phenylphosphonate nanohybrids*. *Catalysis Today*, **2019**, 319, pp. 84-92.
53. Zhao, M., Yu, Z., Yan, S., Li, Y. *Room-Temperature Ru(II)-Catalyzed Transfer Hydrogenation of Ketones and Aldehydes in Air*. *Tetrahedron Letters*, **2009**, 50, pp. 4624-4628.

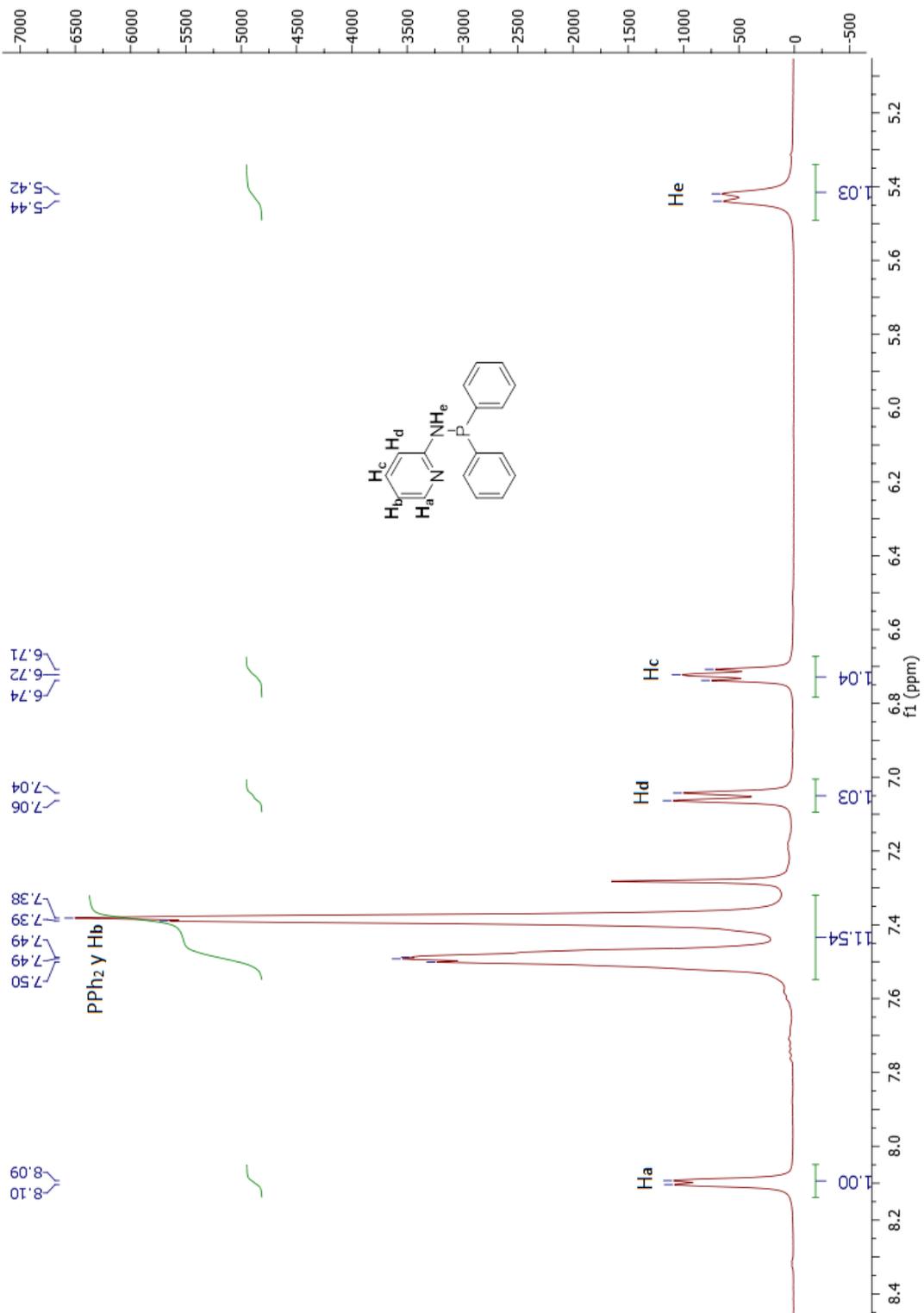
54. Subbiah, S., Simeonov, S., Esperança, J., Rebelo, L., Afonso, C. *Direct transformation of 5-hydroxymethylfurfural to the building blocks 2,5-dihydroxymethylfurfural (DHMF) and 5-hydroxymethyl furanoic acid (HMFA) via Cannizzaro reaction*. *Green Chemistry*, **2013**, 15(10), pp. 2849-2853.
55. Smith, M., March, J. (2007). "*March's advanced organic chemistry*". Hoboken, N.J.: John Wiley & Sons, pp. 1863-1865.
56. Werpy T, Petersen G (eds) (2004) *Top value added chemicals from biomass: volume 1-results of screening for potential candidates from sugars and synthetic gas*. U.S. Department of Energy, Washington, pp. 26-28.
57. van Leeuwen, P. (2004). "*Homogeneous Catalysis*". Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, pp. 10-14.
58. Abarca, G., Brown, K., Moya, S., Bayón, J., Aguirre, P. *Methoxycarbonylation of Styrene Using a New Type of Palladium Complexes Bearing P,N-donor Ligands as Catalysts*. *Catalysis Letters*, **2015**, 145(7), pp. 1396-1402.
59. van Leeuwen, P., Kamer, P., Reek, J. *The bite angle makes the catalyst*. *Pure And Applied Chemistry*, **1999**, 71(8), pp. 1443-1452.
60. Carroll, M., Guiry, P. *P,N ligands in asymmetric catalysis*. *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, 43(3), pp. 819-833.
61. Mao, J., Baker, D. *A Chiral Rhodium Complex for Rapid Asymmetric Transfer Hydrogenation of Imines with High Enantioselectivity*. *Organic Letters*, **1999**, 1(6), pp. 841-843.
62. Wu, X., Wang, C., Xiao, J. *Asymmetric Transfer Hydrogenation in Water with Platinum Group Metal Catalysts*. *Platinum Metals Review*, **2010**, 54(1), pp. 3-19.
63. Pérez-Zúñiga, C., Negrete-Vergara, C., Guerchais, V., Le Bozec, H., Moya, S., Aguirre, P. *Hydrogenation of N-benzylideneaniline by palladium (II) catalysts with phosphorus-nitrogen ligands using formic acid as a renewable hydrogen source*. *Molecular Catalysis*, **2019**, 462, pp. 126-131.

64. Clapham, S., Hadzovic, A., Morris, R. *Mechanisms of the H₂-hydrogenation and transfer hydrogenation of polar bonds catalyzed by ruthenium hydride complexes*. *Coordination Chemistry Reviews*, **2004**, 248(21-24), pp. 2201-2237.
65. Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., (1993) *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, 4^a Ed., Harper Collins, pp. 344-347.

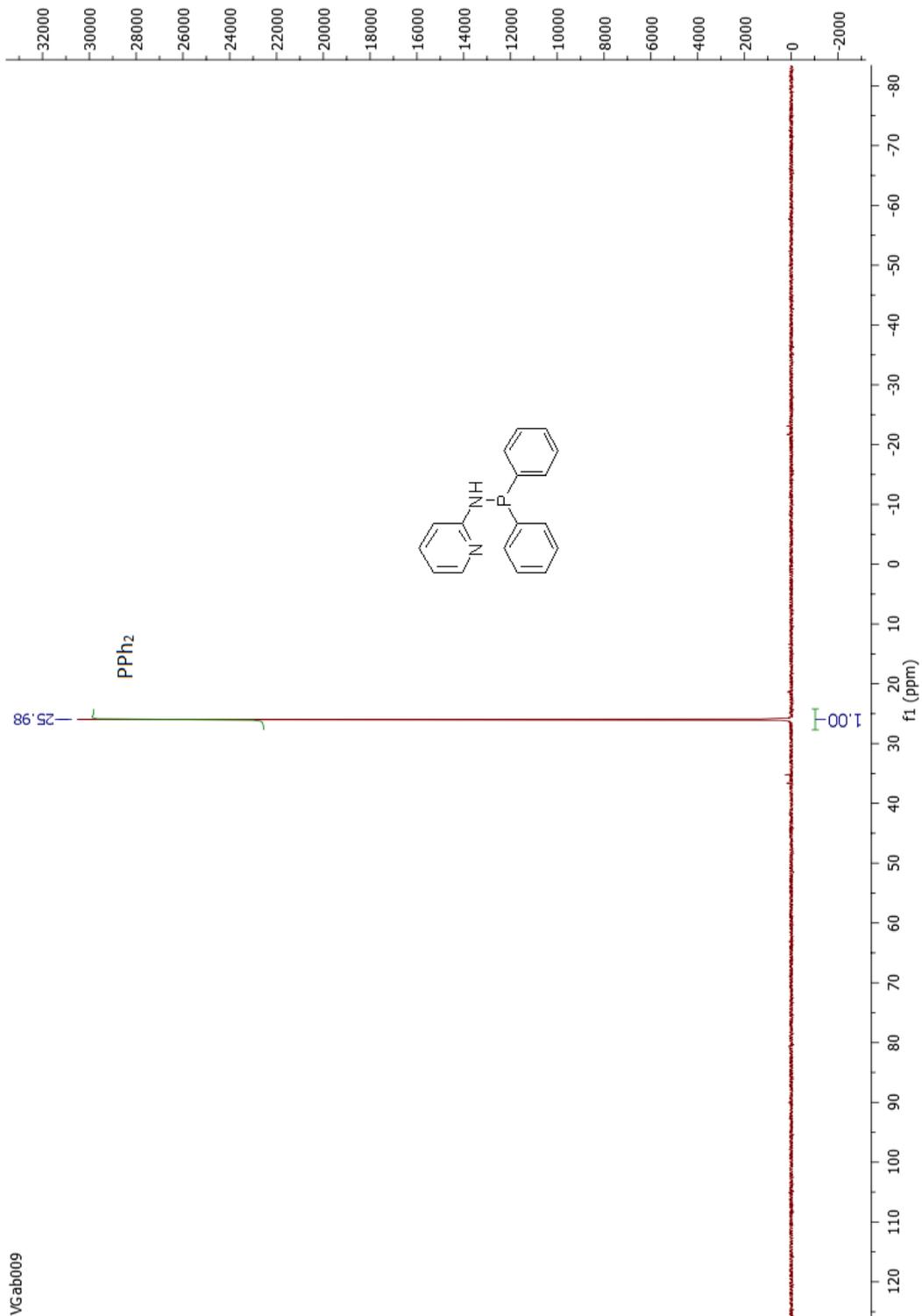
8. Anexos.

^1H -RMN y ^{31}P -RMN de los ligandos y complejos sintetizados

8.1.1 ^1H -RMN del ligando N-(difenilfosfino)-2-aminopiridina (L1).

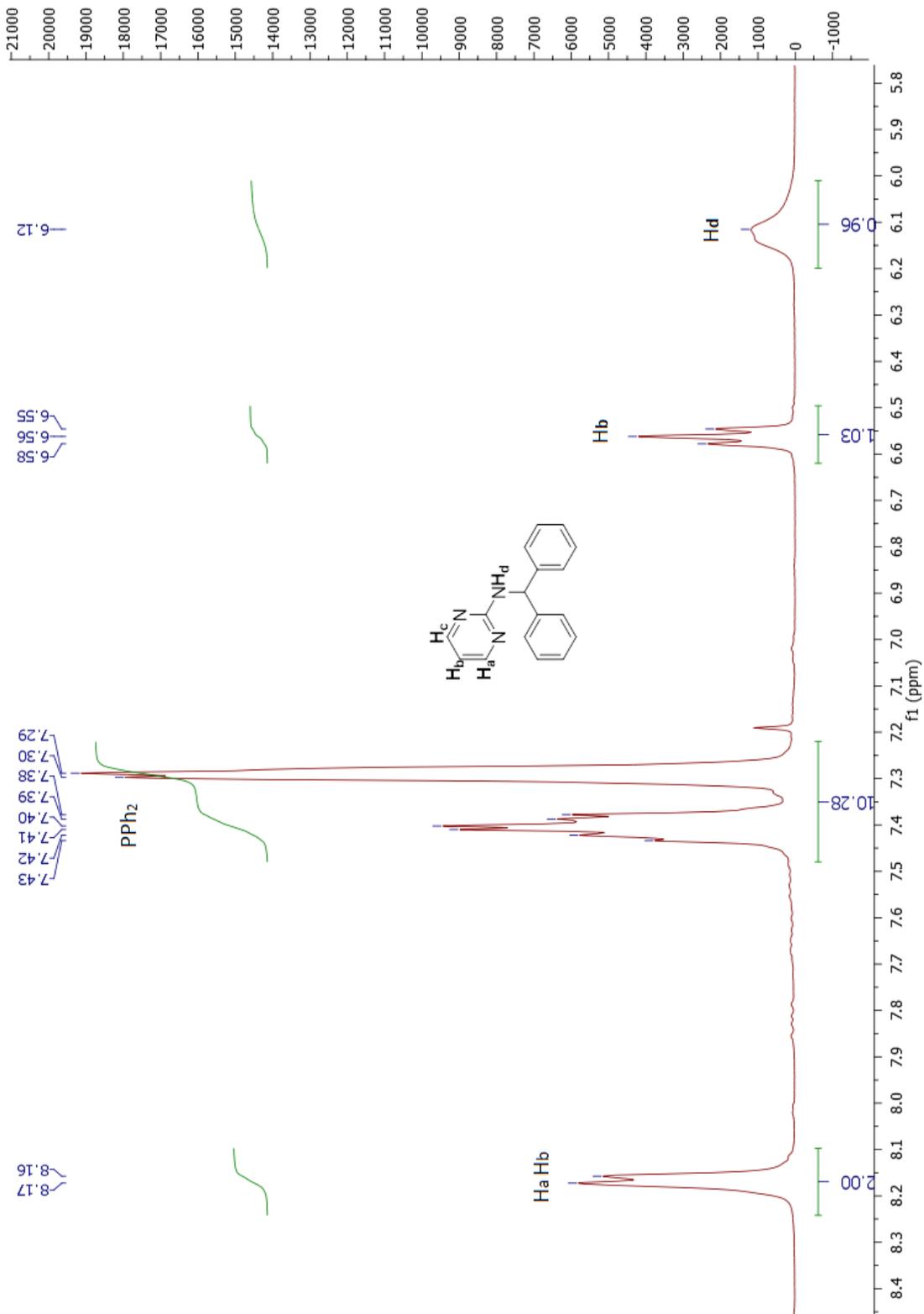


8.1.2. ^{31}P -RMN del ligando N-(difenilfosfino)-2-aminopiridina (L1).

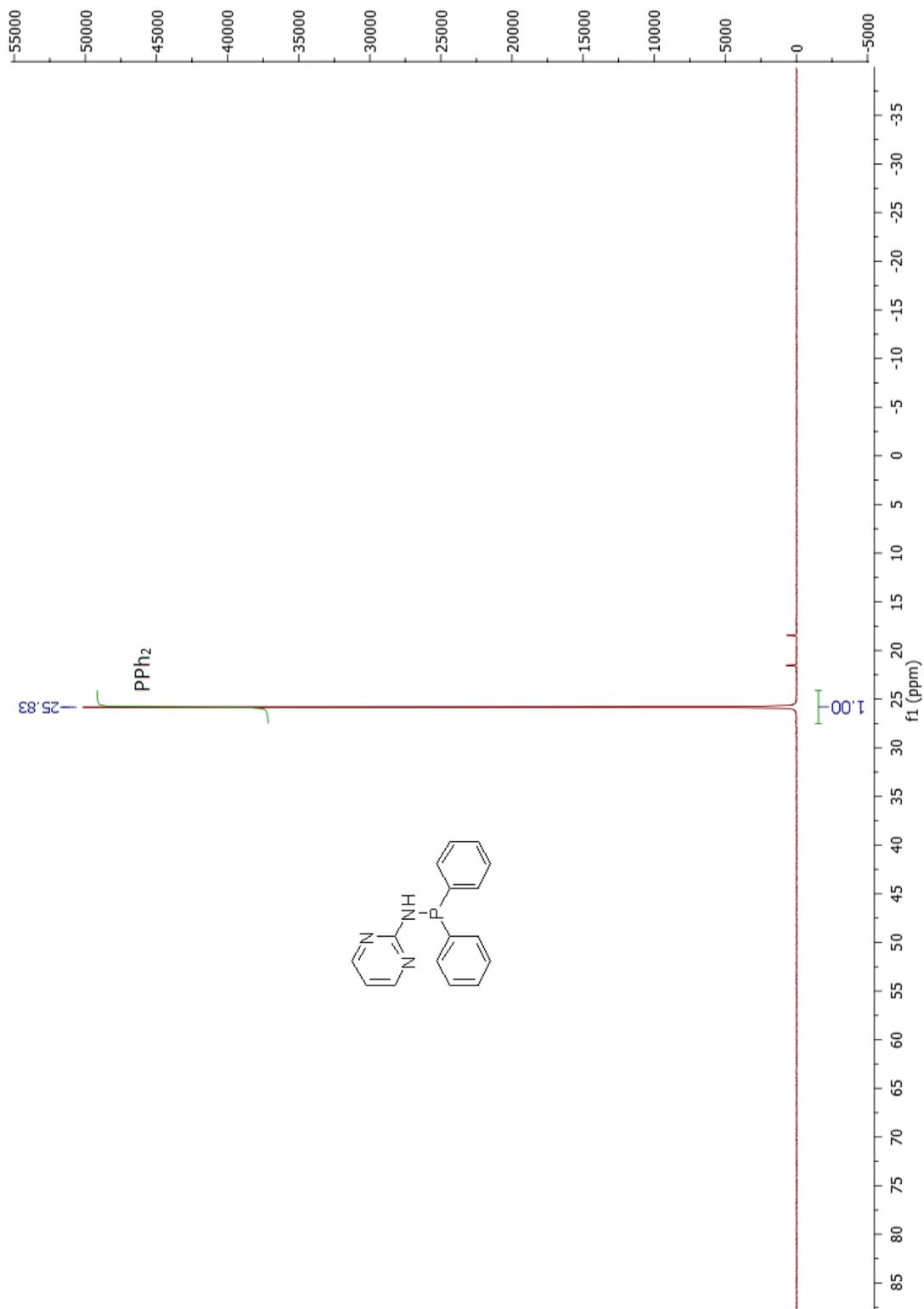


VGab009

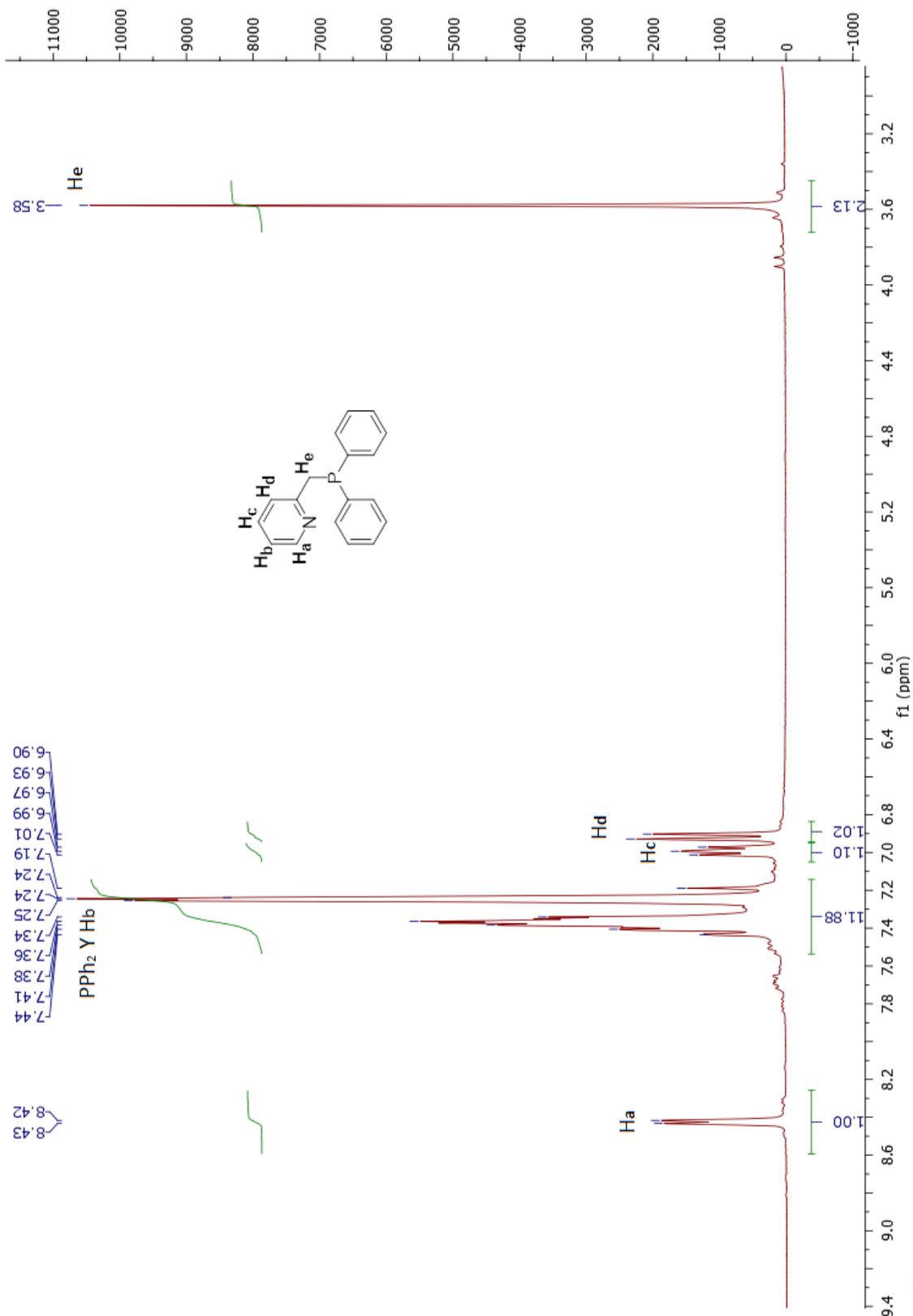
8.2.1 ^1H -RMN del ligando N-(difenilfosfino)-2-aminopirimidina (L2).



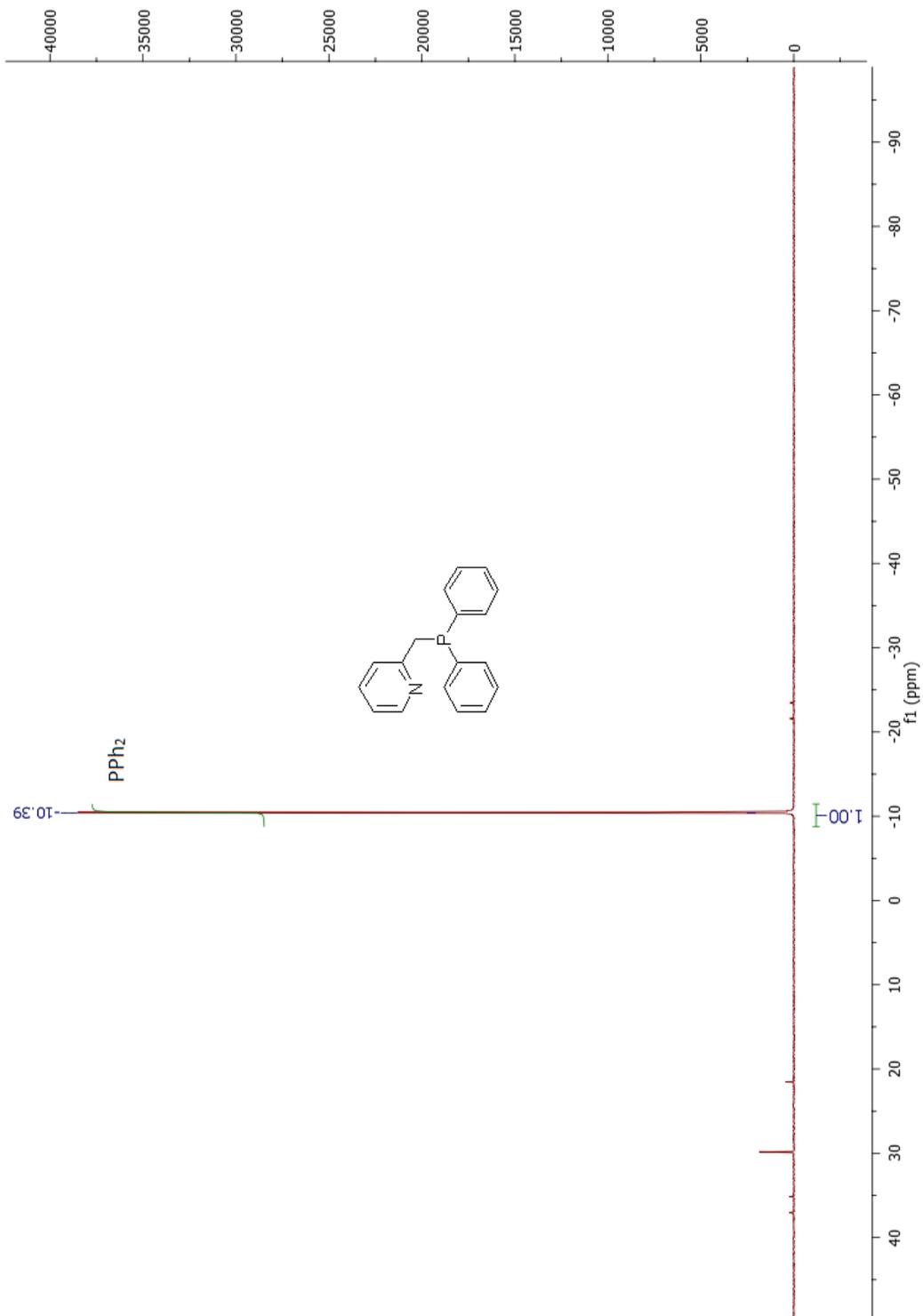
8.2.2 ^{31}P -RMN del ligando N-(difenilfosfino)-2-aminopirimidina (L2).



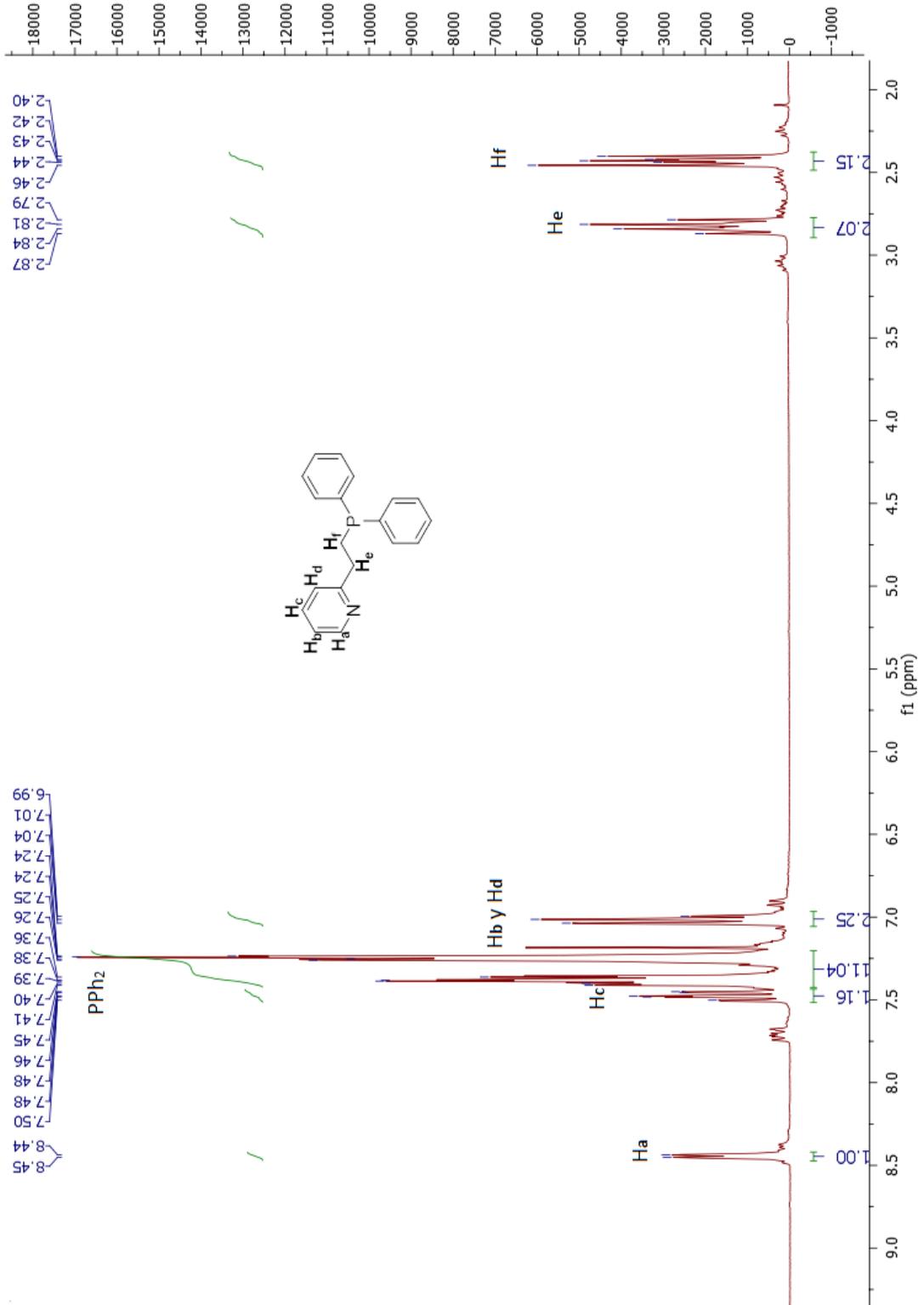
8.3.1 ^1H -RMN del ligando 2-[(difenilfosfino)metil] piridina (L3).



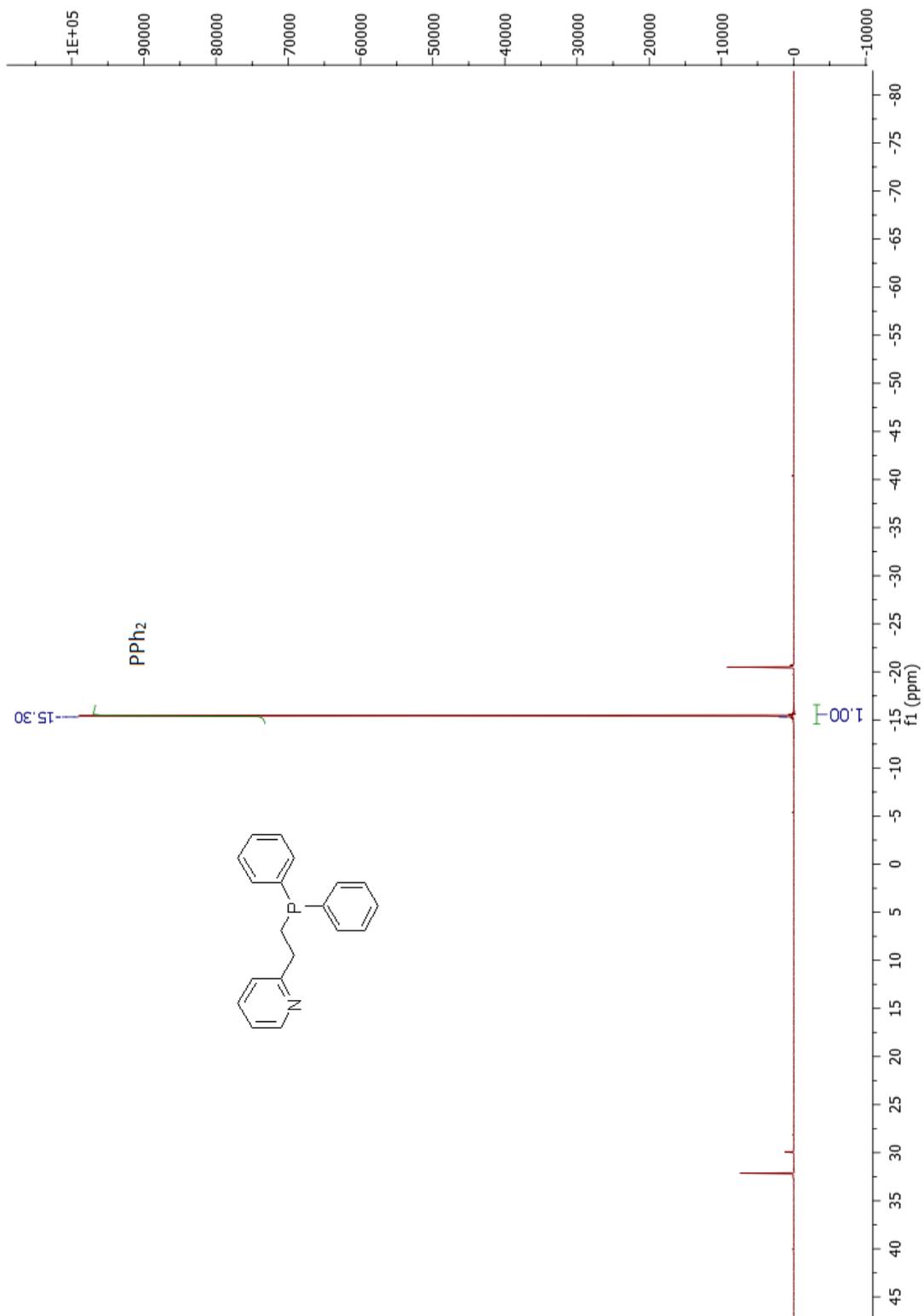
8.3.2 ^{31}P -RMN del ligando 2-[(difenilfosfino)metil] piridina (L3).



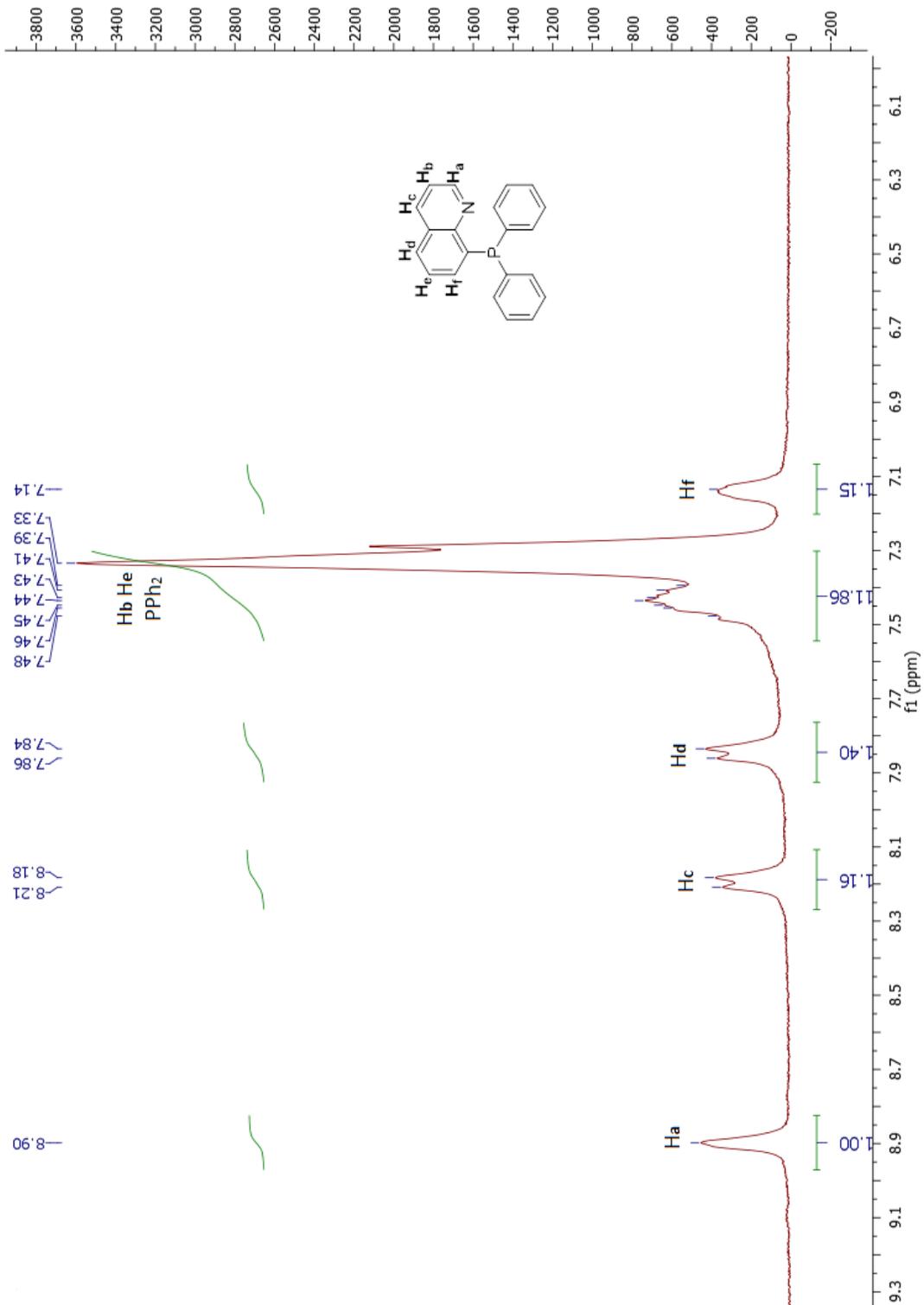
8.4.1 ¹H-RMN del ligando 2-[(difenilfosfino)etil] piridina (L4).



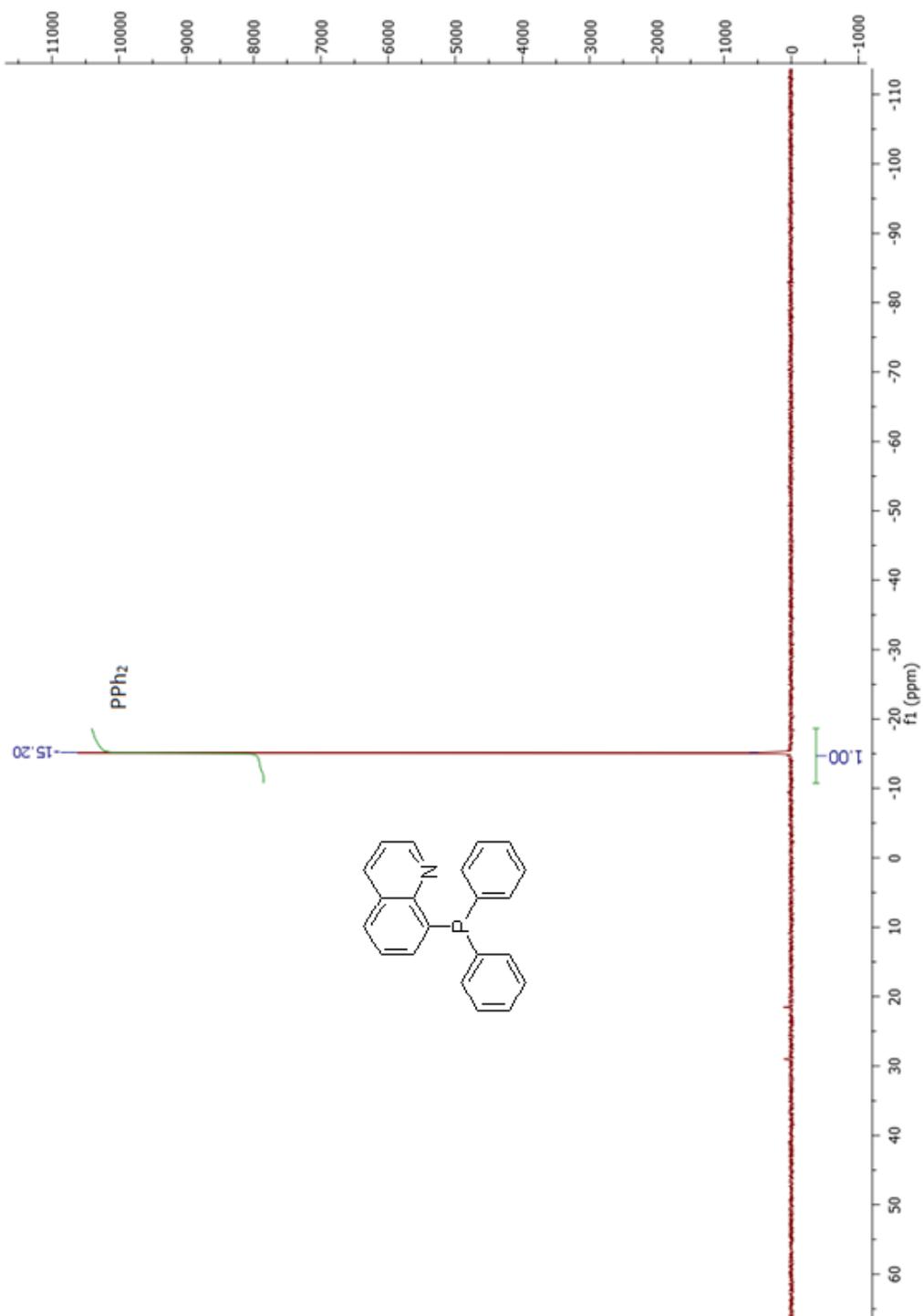
8.4.2 ^{31}P -RMN del ligando 2-[(difenilfosfino)etil] piridina (L4).



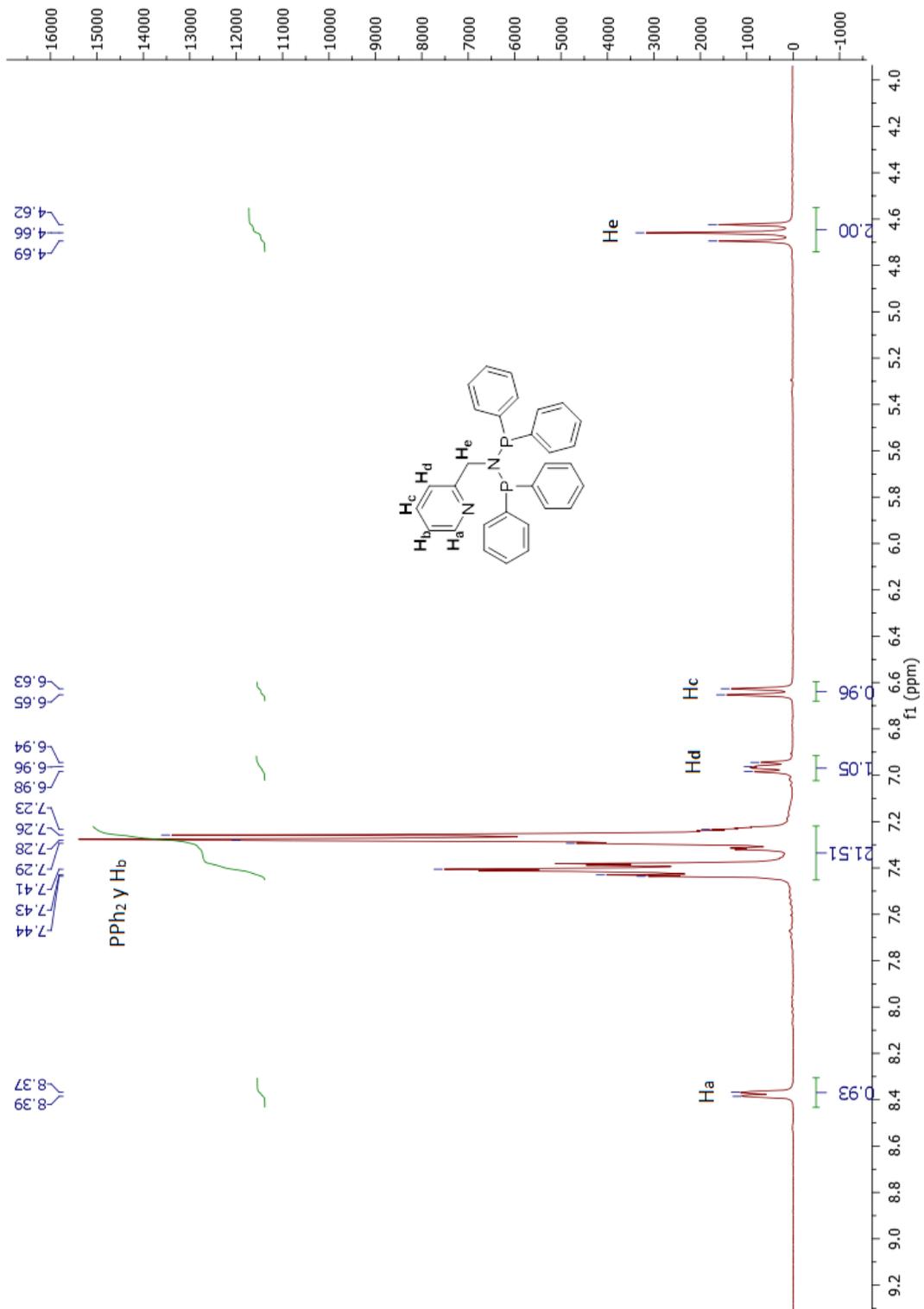
8.5.1 ^1H -RMN del ligando 8-difenilfosfino quinolina (L5).



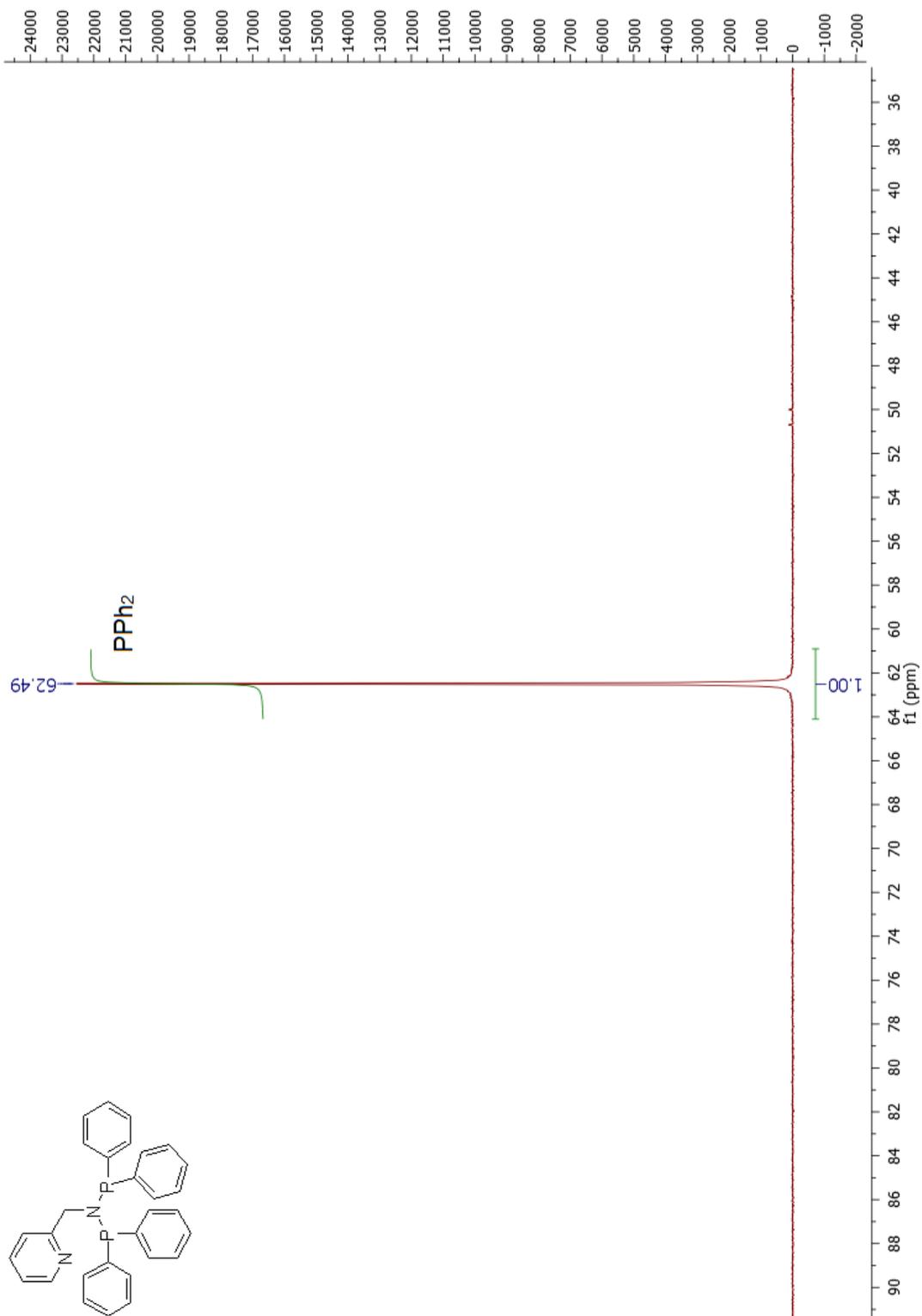
8.5.2 ^{31}P -RMN del ligando 8-difenilfosfino quinolina (L5).



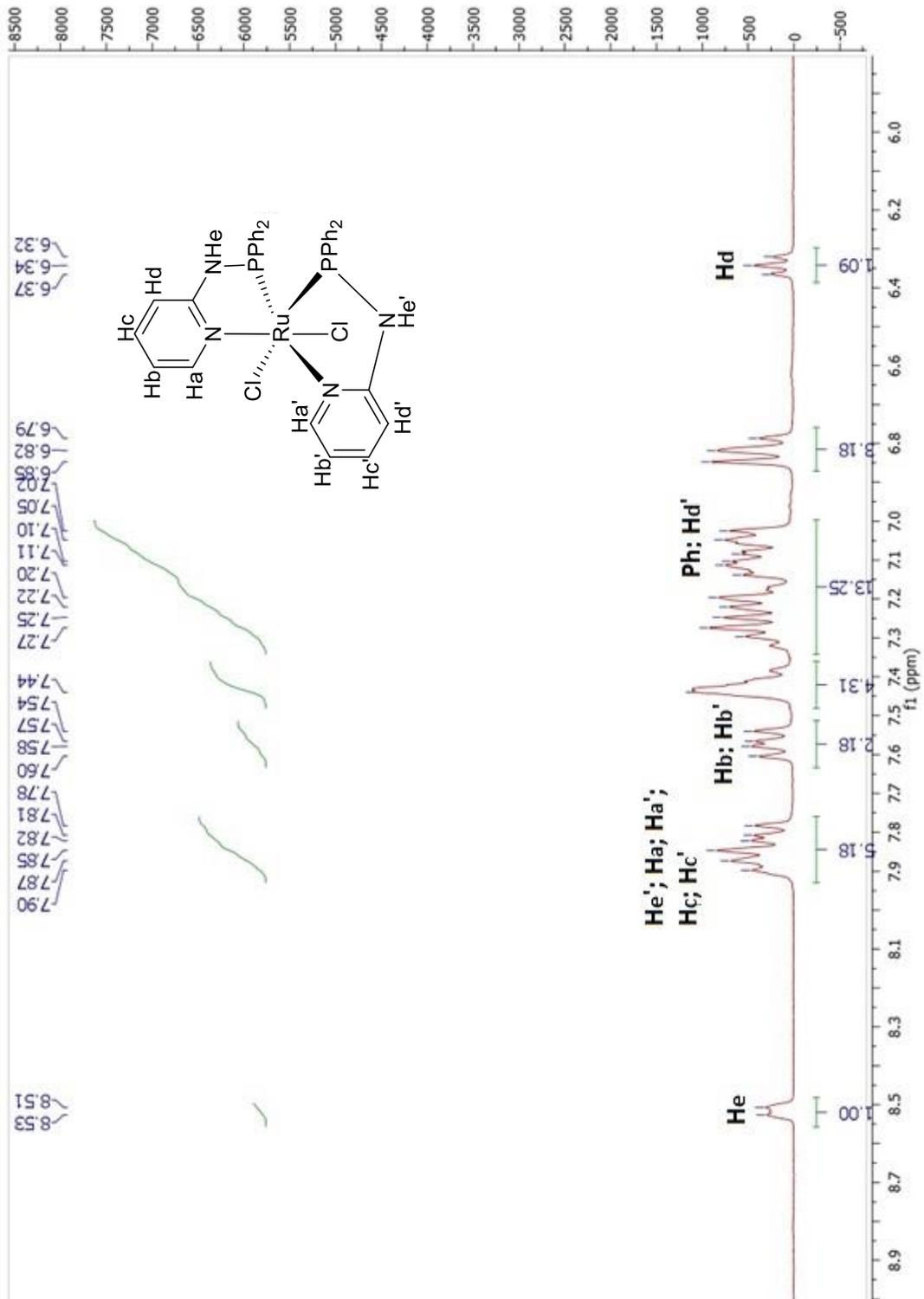
8.6.1. ^1H -RMN del ligando *N,N'*-bis(difenilfosfino)-2-aminopirimidina (L6).



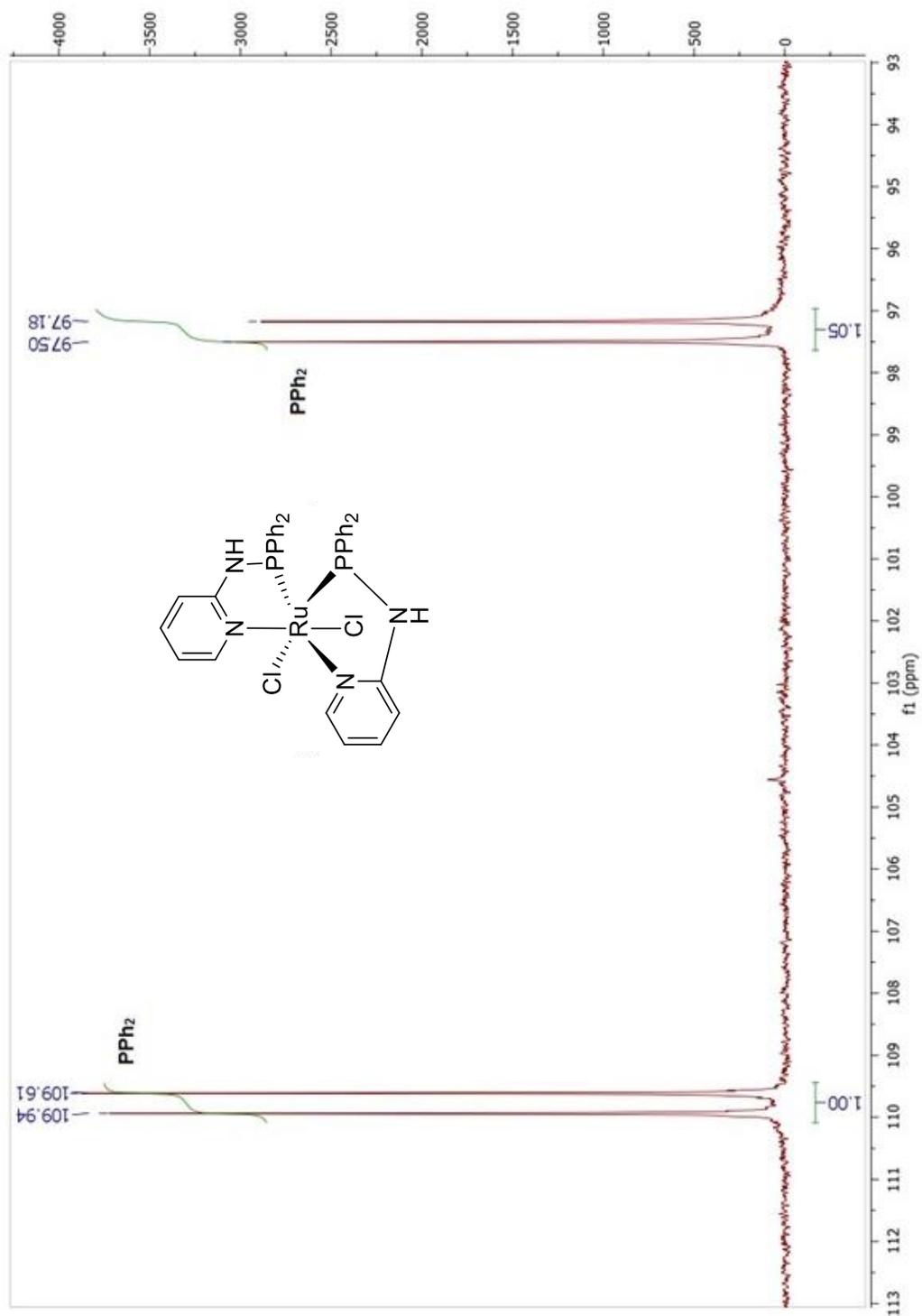
8.6.2 ^{31}P -RMN del ligando *N,N'*-bis(difenilfosfino)-2-aminopirimidina (L6).



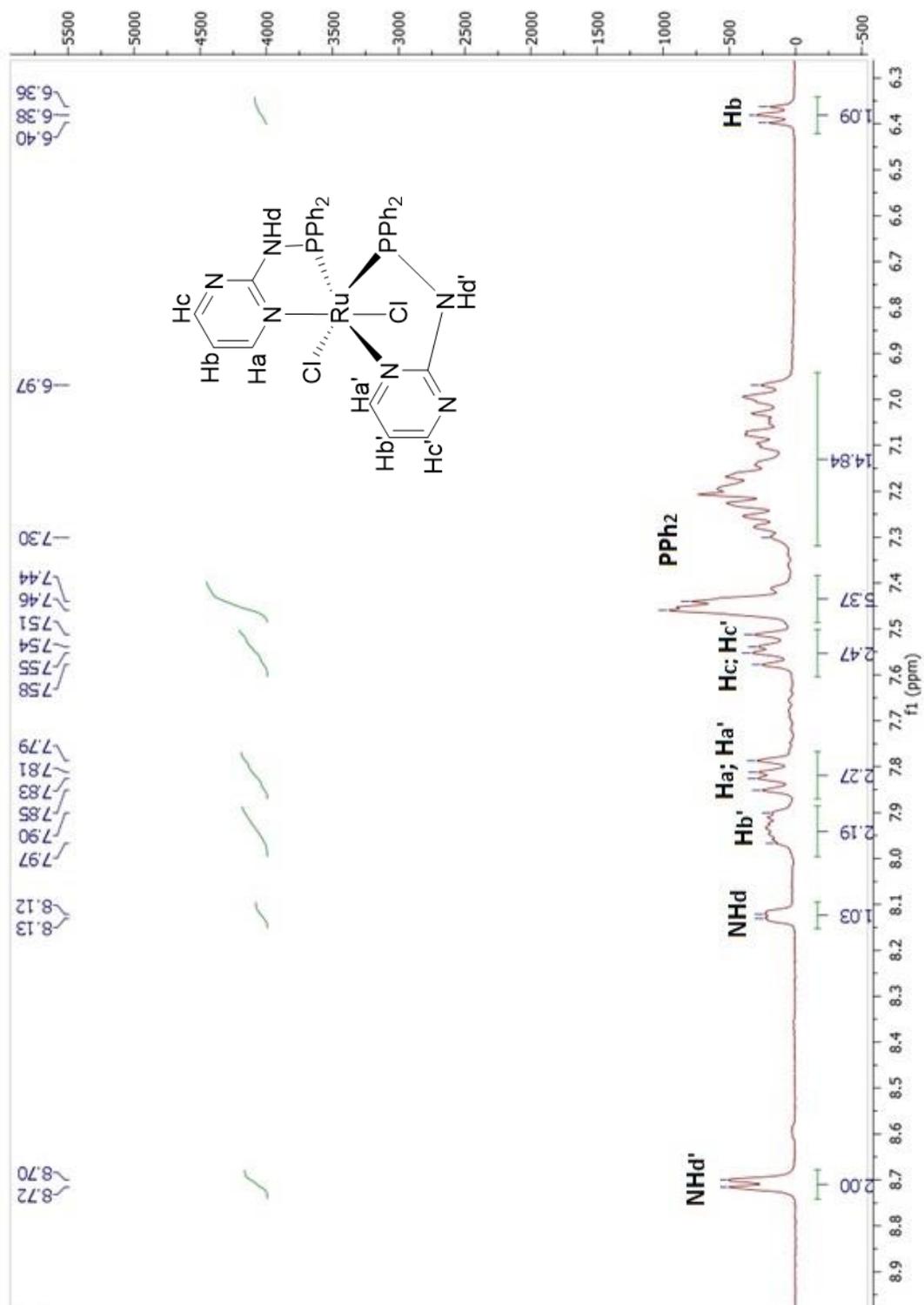
8.7.1 ^1H -RMN del complejo *cis*-dicloro-*cis*-bis-(*N*-(difenilfosfino)-2-aminopiridin) rutenio (II) (Ru1).



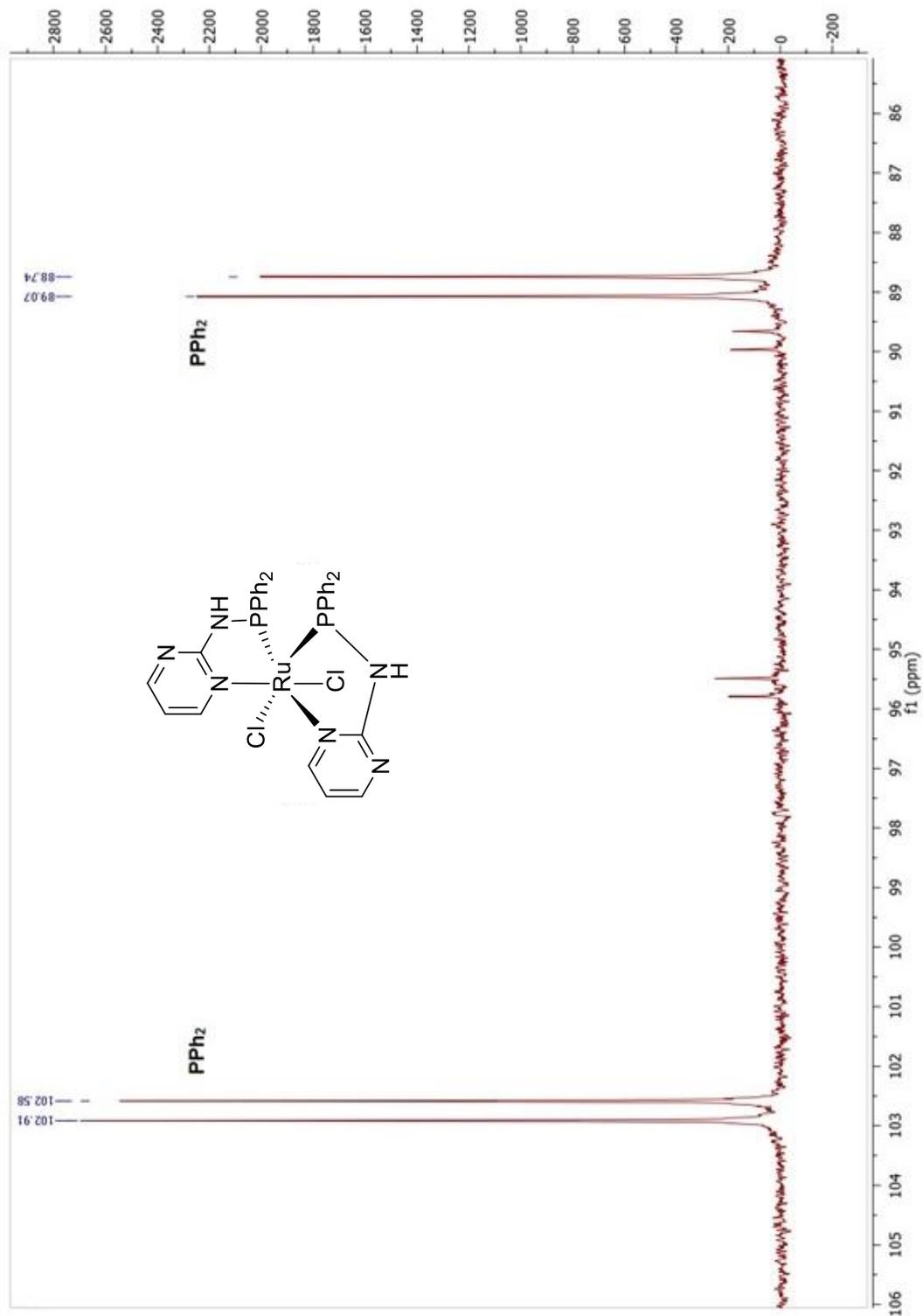
8.7.2 ^{31}P -RMN del complejo *cis*-dicloro-*cis*-bis-*N*-(difenilfosfino)-2-aminopiridin) rutenio (II) (Ru1).



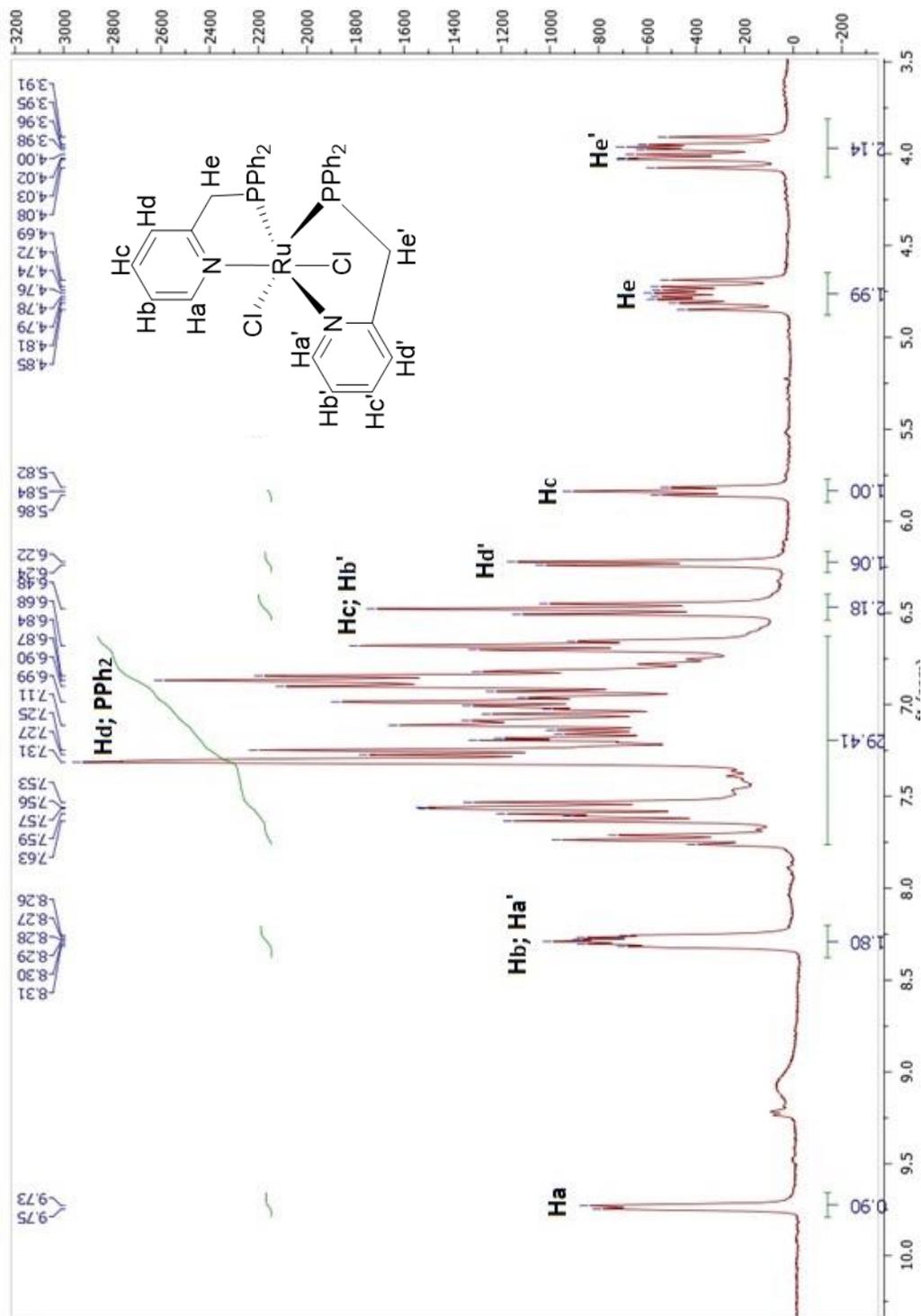
8.8.1 ^1H -RMN del complejo *cis*-dicloro-*cis*-bis-*N*-(difenilfosfino)-2-aminopirimidin) rutenio (II) (Ru2).



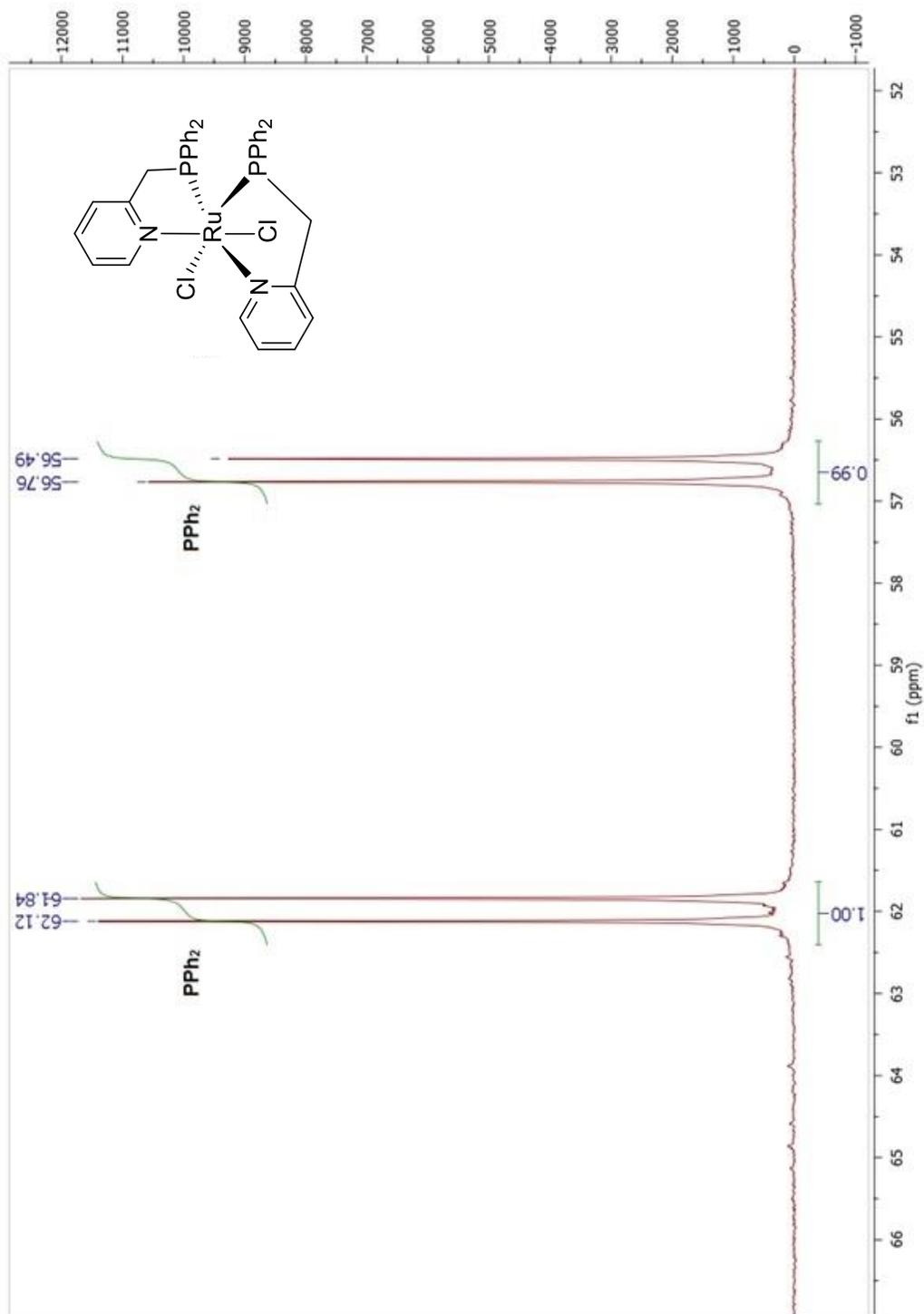
8.8.2 ^{31}P -RMN del complejo *cis*-dicloro-*cis*-bis-(*N*-(difenilfosfino)-2-aminopirimidin) rutenio (II) (Ru2).



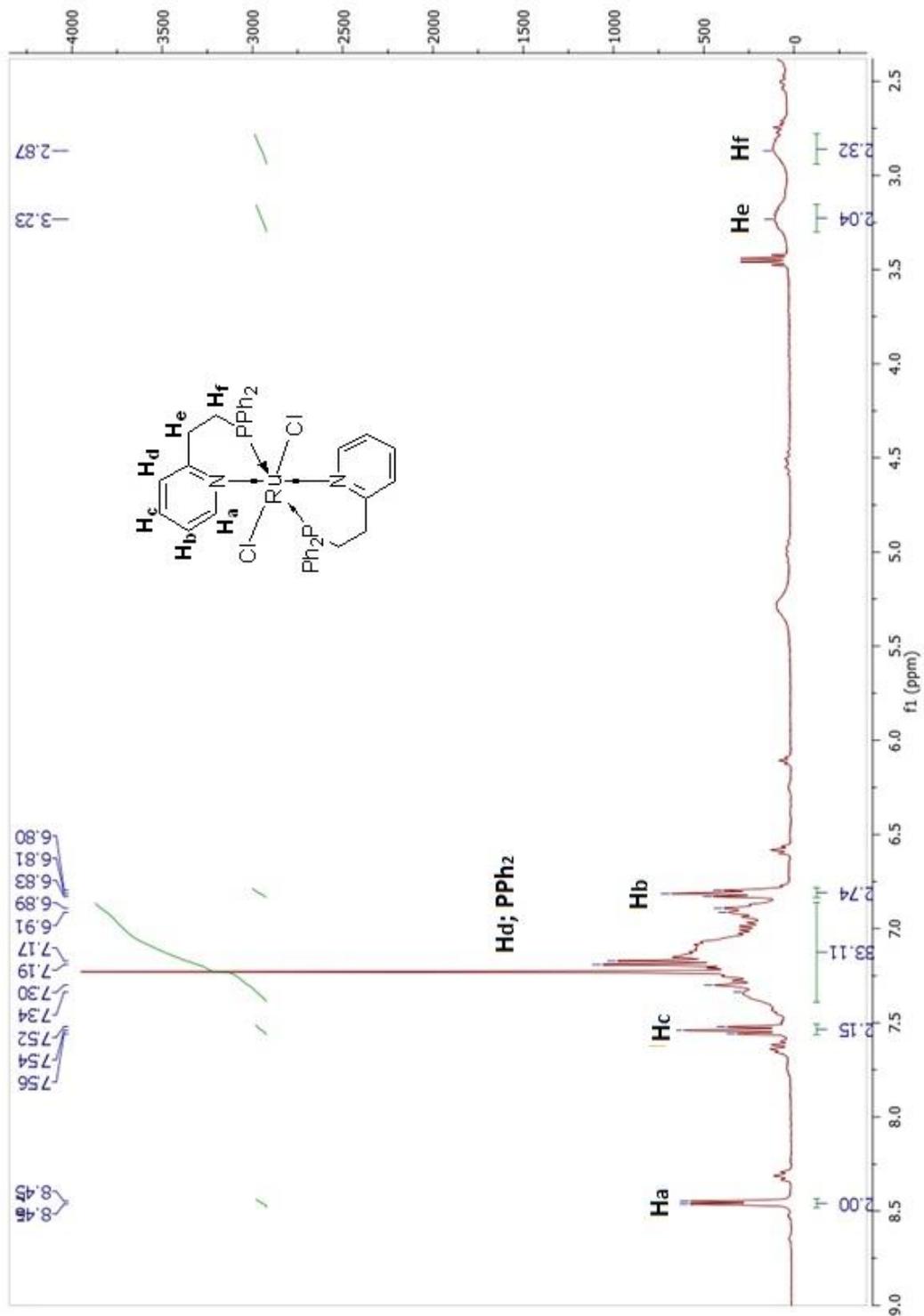
8.9.1 ^1H -RMN del *cis*-dicloro-*cis*-bis-2-[(difenilfosfino)metil] piridin rutenio (II) (Ru3).



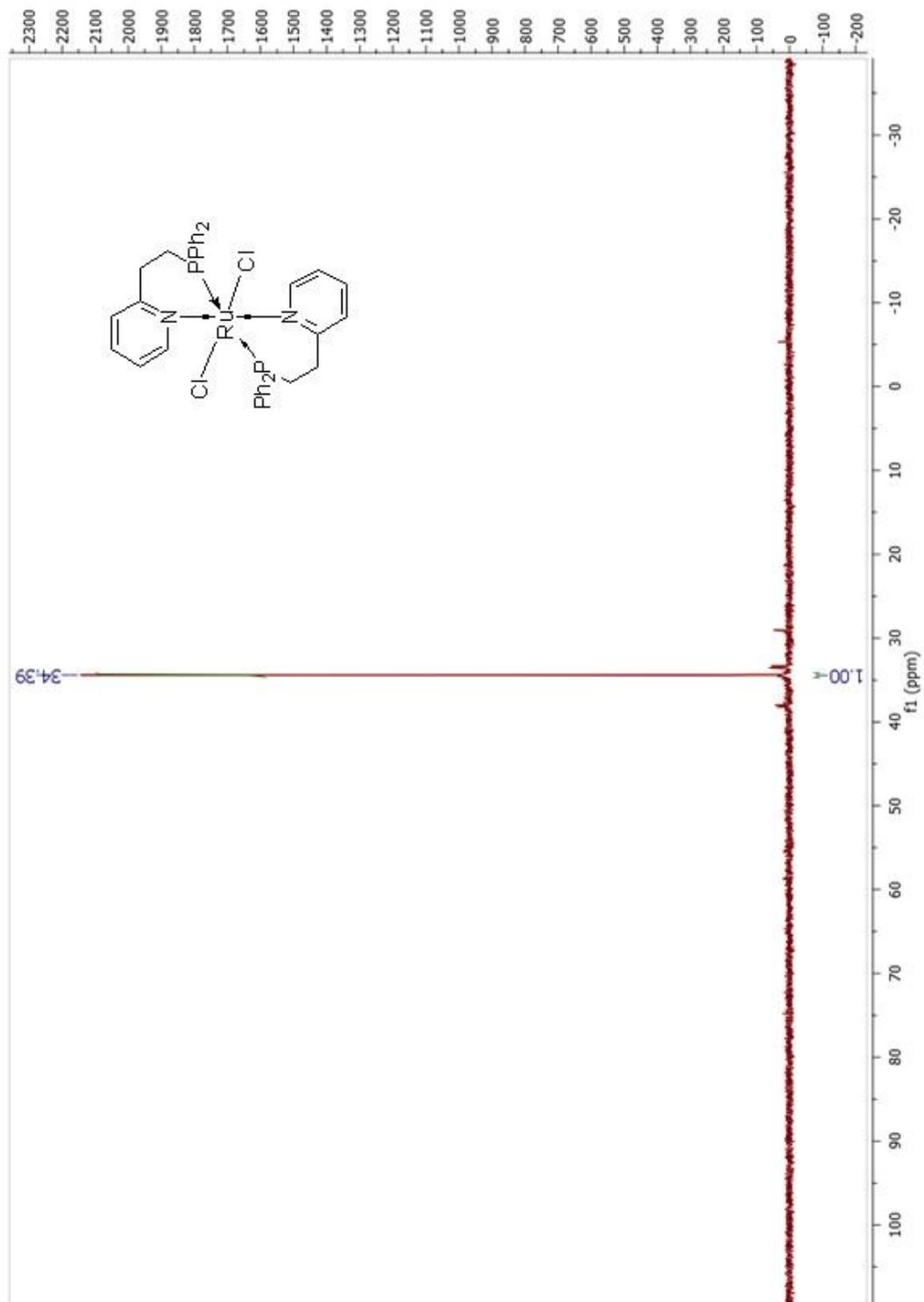
8.9.2 ^{31}P -RMN del complejo *cis*-dicloro-*cis*-bis-2-[(difenilfosfino)metil] piridin rutenio (II) (Ru3).



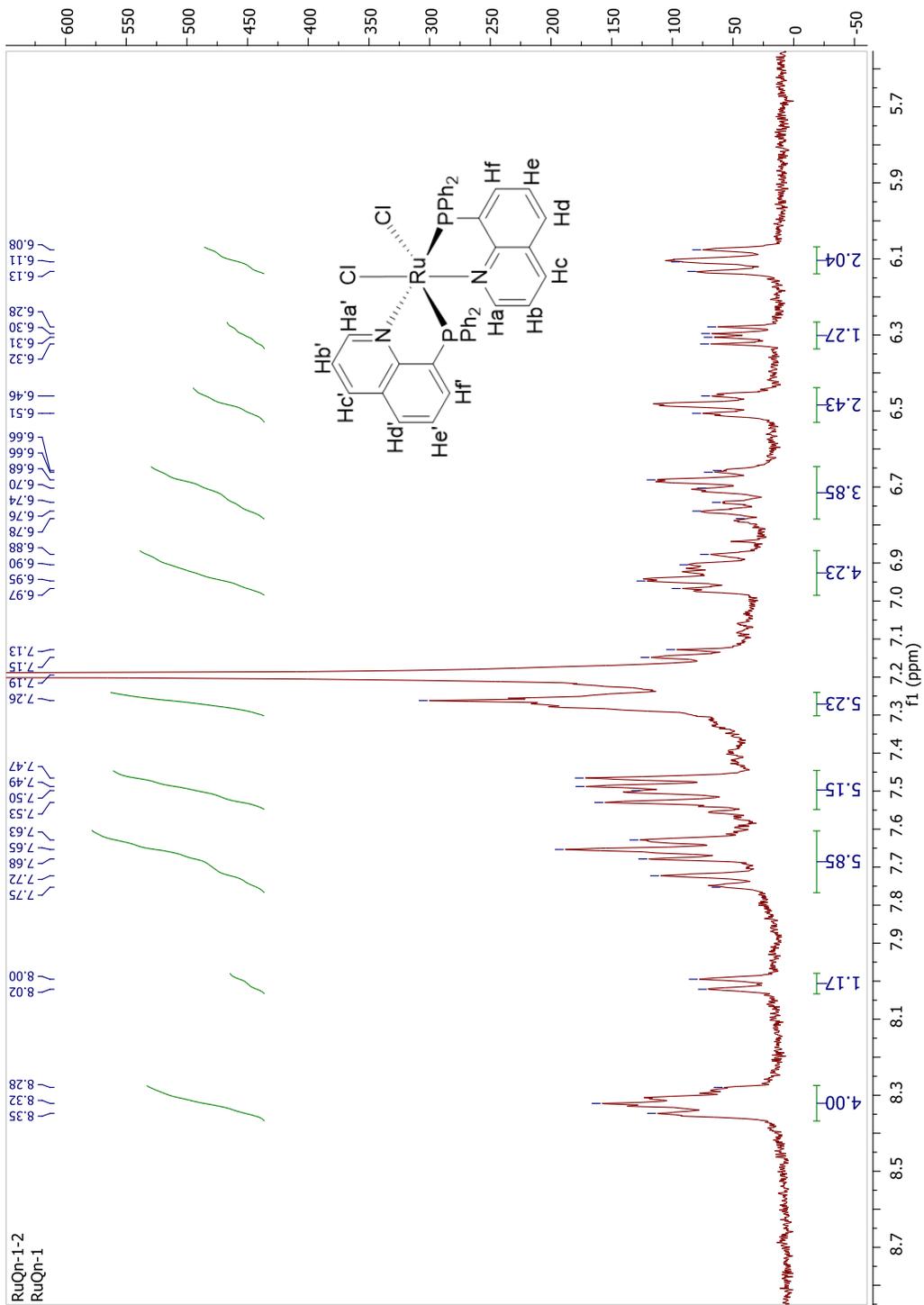
8.10.1 ^1H -RMN del complejo *trans*-dicloro-*trans*-bis-2-[(difenilfosfino)etil] piridin rutenio (II) (Ru4).



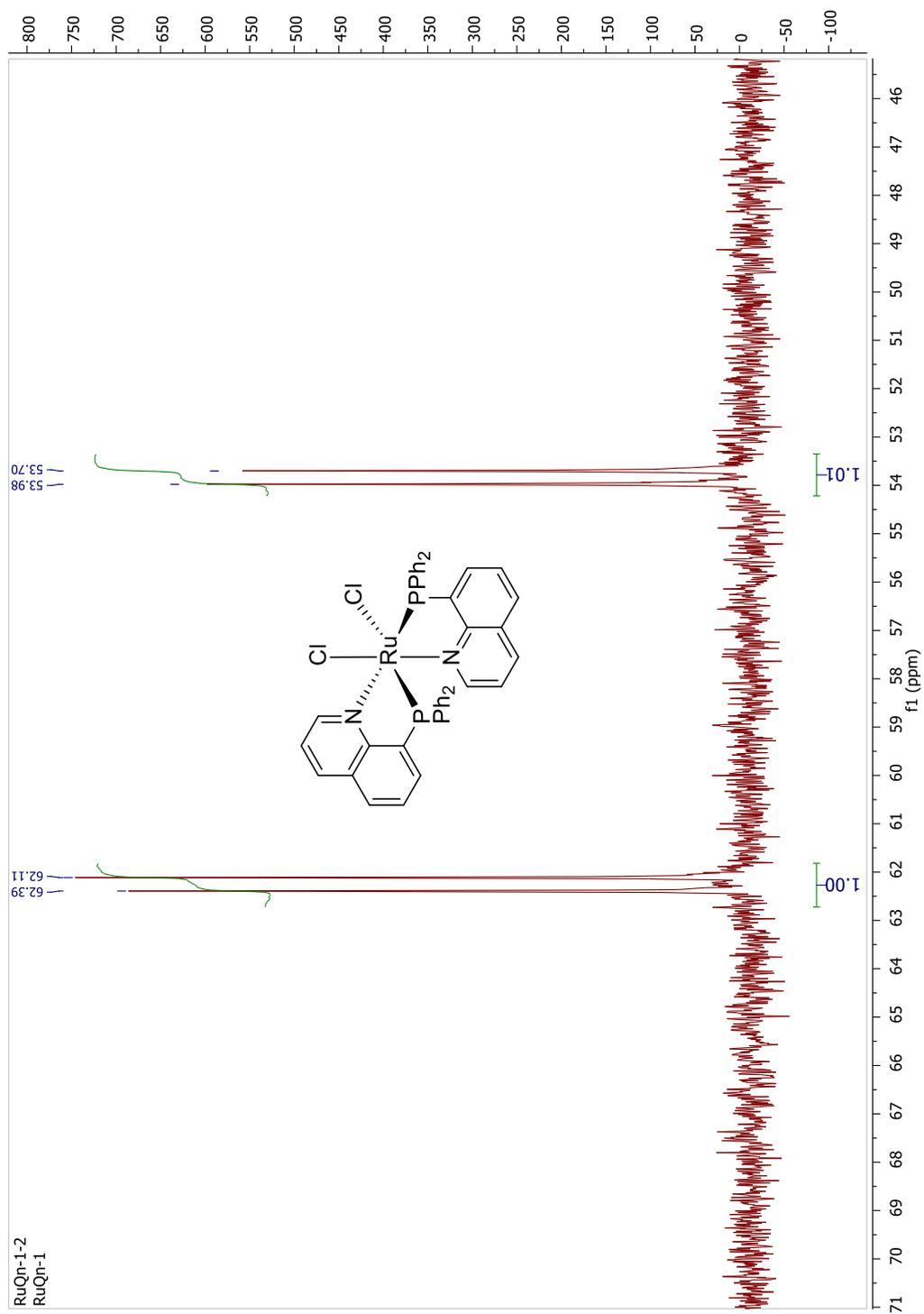
8.10.2 ^{31}P -RMN del complejo *trans*-dicloro-*trans*-bis-2-[(difenilfosfino)etil] piridin rutenio (II) (Ru4).



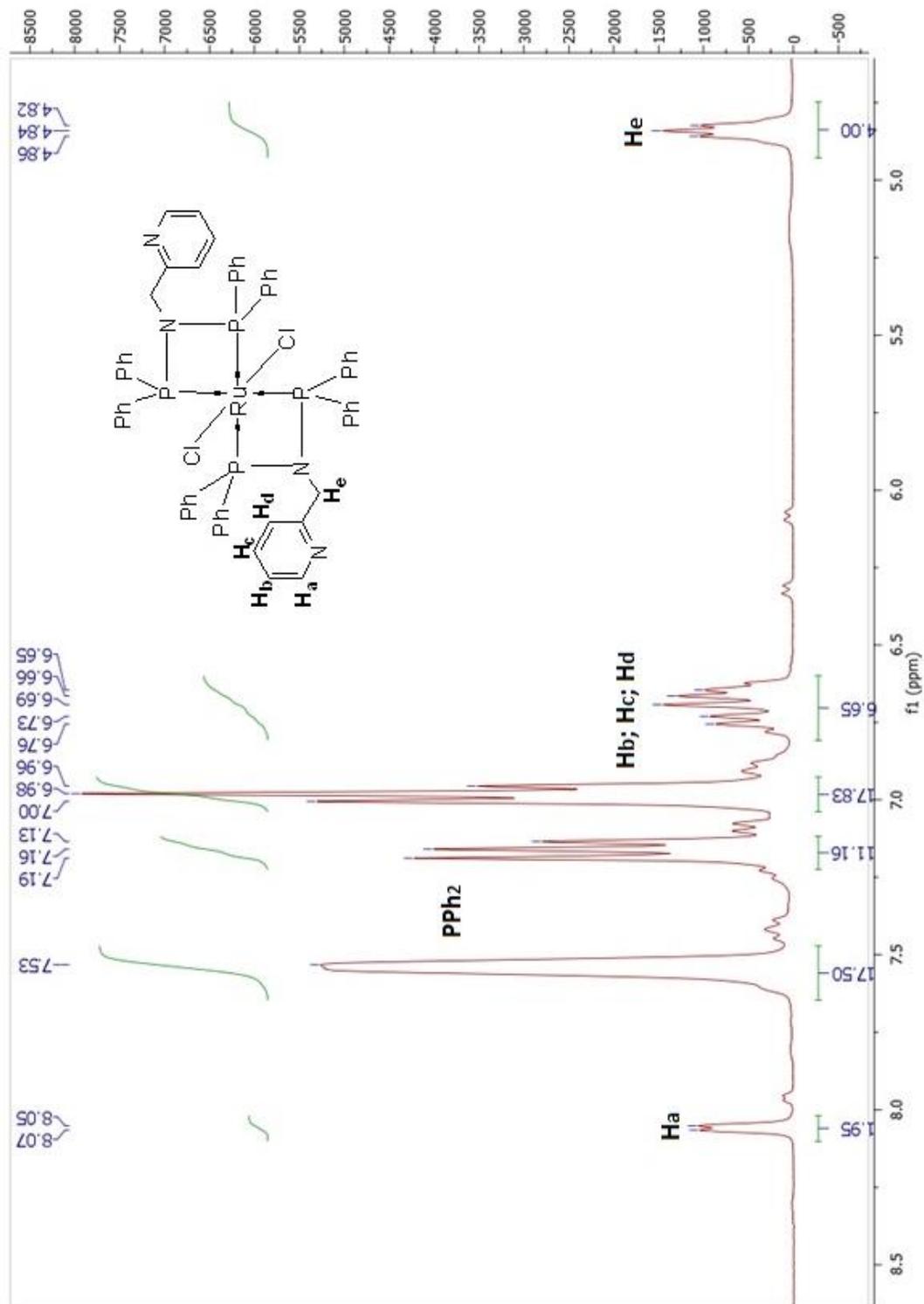
8.11.1 ^1H -RMN del complejo *cis*-dicloro-*cis*-bis-8-(difenilfosfino) quinolin rutenio (II) (Ru5).



8.11.2 ^{31}P -RMN del complejo *cis*-dicloro-*cis*-bis-8-(difenilfosfino) quinolin rutenio (II).



8.12.1 ^1H -RMN del complejo *trans*-dicloro-*bis-N,N'*-bis(difenilfosfino)(piridin-2-il)metamina rutenio (II) (Ru6).



8.12.2 ^{31}P -RMN del *trans*-dicloro-*bis-N,N'*-*bis*(difenilfosfino)(piridin-2-il)metamina rutenio (II) (Ru6).

