

UNIVERSIDAD DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS



***SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS DE Ru (II) Y Pd (II)
CON LIGANDOS FÓSFORO-NITRÓGENO Y SU APLICACIÓN
CATALÍTICA EN LA REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN DE
FURFURAL***

**Tesis presentada a la Universidad de Chile para optar al grado de
Doctor en Química por:**

GONZALO ANDRES VALDEBENITO ACUÑA

Director de Tesis: Dr. Pedro Aguirre Álvarez

Santiago-CHILE

Diciembre 2019

UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS

INFORME DE APROBACIÓN DE TESIS DE DOCTORADO

Se informa a la Dirección de la Escuela de Graduados de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas que la Tesis de Doctorado en Química de Título **SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS DE Ru (II) Y Pd (II) CON LIGANDOS FÓSFORO-NITRÓGENO Y SU APLICACIÓN CATALÍTICA EN LA REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN DE FURFURAL** presentada por el candidato

GONZALO ANDES VALDEBENITO ACUÑA

Ha sido aprobada por la Comisión Evaluadora de Tesis como requisito para optar al grado de Doctor en Química, en el examen público rendido el día

Director de Tesis:

Dr. Pedro Aguirre A. _____

Comisión Evaluadora de Tesis:

Dr. Paulo Araya F. _____

Dr. Eduardo dos Santos. _____

Dr. Hugo Klanh O. _____

Dr. Guillermo González M. _____

“A la memoria de Dr. Santiago Zolezzi Carvallo”

Dedicado a María Acuña
y a Juan Valdebenito.

Agradecimientos.

Detrás de mis logros se encuentran muchas personas que han aportado en mi formación personal y profesional. A todos ellos dedico estas palabras, porque su esfuerzo no fue en vano. Fui testigo de su dedicación y pasión, por todo esto muchas gracias.

Quiero agradecer a mi director de tesis, el Dr. Pedro Aguirre que ha sido un verdadero amigo y compañero en todo este proceso. Gracias por su apoyo constante, por las ganas de que todos sus estudiantes sean profesionales exitosos y personas integras. Gracias por creer que puedo ser mejor y por creer en mi trabajo.

Muchos profesores han contribuido en el conocimiento que he adquirido durante estos años. Agradezco a la profesora Loreto Ascar, Jacqueline Pezoa, Evgenia Spodine, Ana María Atria, al profesor Sergio Moya, José Parada y especialmente al profesor Santiago Zolezzi, quien no solo fue un mentor, sino que también, un buen amigo.

Todo trabajo tiene un equipo de profesionales y no tan profesionales que prestan su conocimiento y tiempo para que el trabajo científico se convierta en un arte que trascienda a todas las generaciones. Agradezco a Vicente López y Eryck Garcia por ser unos grandes, tan grandes como un cometa, como el cometa Halley. A Tiare Moreno por ser una gran amiga, por estar siempre ahí, quieta e inamovible, gastando mi oxígeno. A Nathaly Godoy y Barbara del Carpio, que sí bien pertenecen a otro grupo de trabajo, siempre nos visitan trayendo una historia, una sonrisa y su simpatía a nuestro laboratorio. A Sofía Ramírez, por ser una amiga y compañera, por ser una de las personas que aportó a esta tesis con su trabajo y conocimiento. Finalmente agradecer a Sebastián Parra, quien ha sido un amigo y una gran persona. Alguien que ha trabajado codo a codo conmigo en la transformación de derivados de biomasa en productos químicos de interés. Esta línea de investigación ha dado frutos gracias a nuestro esfuerzo y dedicación. Gracias, amigos y compañeros, ya que ustedes son las risas de cada día y los amigos que hacen que la vida sea más fácil y más bella.

Siempre hay estudiantes que durante sus trabajos de tesis están dispuestos a hacer una pausa y transmitir el conocimiento practico necesario para desenvolverse en el laboratorio. Esos estudiantes hoy son profesionales, Doctores de la Universidad de Chile y por qué no decirlo, colegas. Agradezco a quien siempre me ha tendido una mano, a Gabriel Abarca por haberme ensañado a comenzar en nuestro querido laboratorio 407. A Patricio Cancino por siempre

tener un consejo, por estar pendiente, por ser un buen amigo. A Braulio Aranda, quien fue fiel compañero de laboratorio, un hombre creativo, con buena disposición, en otras palabras: un *showman*. Finalmente, a Camila Negrete, quien siempre tuvo un consejo, un dato para realizar de mejor manera una síntesis y una palabra de aliento. A todos ustedes, quienes han caminado más tiempo que yo en este mundo de la ciencia, les agradezco por todo.

Hay una familia que uno puede escoger. Yo escogí una mujer que forma parte de una hermosa familia. Agradezco a Elena Olate y Juan Hernández por aceptarme como un hijo más, por haber confiado el bienestar de su hija en mis manos y por preocuparse de Macarena y de mi cada día. Agradezco a Macarena Hernández por una hermosa vida juntos. Por ser una muy buena compañera, una persona en la que puedo confiar, por darme felicidad y mucho amor. Agradezco tu ayuda y compañía cada día de mi vida.

Para terminar, doy gracias a Dios por permitirme agradecer a lo más hermoso de mi vida, a mi familia. Papá y Mamá, de verdad muchas gracias por todo su esfuerzo y toda su entrega. Por nunca olvidar que soy su hijo, por haberme entregado las herramientas que hoy me permiten desenvolverme en la vida. Gracias por una niñez hermosa, llena de amor y cariño. Hoy termino una etapa muy bonita de mi vida, esto lo he logrado gracias a ustedes. Agradecer a mi fiel compañero desde el momento en que nació. Agradezco a Nicolás Valdebenito por haber compartido su infancia, adolescencia y su futura adultez conmigo. Hermano, te agradezco cada momento de alegría, las risas y el tiempo juntos, de verdad aprecio todo eso.

Hay tantas personas que he dejado fuera de estos agradecimientos, sin embargo, si pensé en ustedes porque han formado parte de mi vida y algo de ustedes se encuentra en este trabajo.

INDICE DE CONTENIDOS.

	<u>Página</u>
Resumen.	1
Abstract.	3
1. Introducción.	5
1.1 Biomasa como fuente renovable de combustibles y productos químicos con valor agregado.	5
1.2 Compuestos plataforma.	9
1.3 Furan-2-carboxaldehído (Furfural).	12
1.4 2-furfuril alcohol (alcohol furfurílico).	18
1.5 Ligandos hemilabiles fósforo-nitrógeno (P-N).	19
1.6 Ru (II) en catálisis homogénea y reacciones de hidrogenación.	20
1.7 Pd (II) en catálisis homogénea y reacciones de hidrogenación.	22
2. Hipótesis y objetivos.	24
2.1 Hipótesis.	24

2.2 Objetivo general.	24
2.3 Objetivos específicos.	25
3. Materiales y equipos.	26
3.1 Materiales.	26
3.1.1 Solventes y reactivos.	26
3.2. Equipamiento.	27
4. Método y discusión.	29
4.1 Síntesis de ligandos fósforo-nitrógeno.	29
4.1.1. Síntesis del ligando 2-(difenilfenilfosfino)metilpiridina (L1).	31
4.1.2. Síntesis del ligando 2-(2-(difenilfosfino))etilpiridina (L2).	39
4.1.3. Síntesis del ligando <i>N</i> -(difenilfenilfosfino)-2-aminopiridina (L3).	44
4.1.4. Síntesis del ligando <i>N</i> -(difenilfenilfosfino)-2-aminopirimidina (L4).	46
4.1.5. Síntesis del ligando <i>N,N'</i> -bis(difenilfosfino)(piridin-2-il)metanamina (L5).	52
4.1.6. Síntesis del ligando 8-(difenilfosfino)quinolina (L6).	56

4.1.7. Síntesis del ligando N^2, N^6 -bis(difenilfosfino)piridina-2,6-diamina (L7).	60
4.1.8. Síntesis del ligando N, N' -bis(4-metilpiridin-2-il)-1-fenildiaminfosfina (L8).	63
4.1.9. Síntesis del ligando 1-fenil- N, N' -di(piridin-2-il)diaminfosfina (L9).	65
4.2. Análisis elementales para los ligandos fósforo-nitrógeno.	69
5. Síntesis de complejos de rutenio (II) y paladio (II) con ligandos fósforo-nitrógeno.	70
5.1. Síntesis de complejos de rutenio (II).	72
5.1.1. Síntesis del complejo dicloro-tris(trifenilfosfino)rutenio (II) $Ru(PPh_3)_3Cl_2$.	74
5.1.2. Complejo <i>cis</i> -dicloro- <i>cis</i> -bis(2-(difenilfosfino)metilpiridina) rutenio (II) (Ru1).	75
5.1.3. Complejo <i>trans</i> -dicloro- <i>trans</i> -bis(2-(2-(difenilfosfino))etilpiridina) rutenio (II) (Ru2).	79
5.1.4. Complejo <i>cis</i> -dicloro- <i>cis</i> -bis(N -(difenilfosfino)-2-aminopiridina) rutenio(II) (Ru3).	81

5.1.4.1. Estructura cristalina del complejo <i>cis</i> -dicloro- <i>cis-bis</i> (<i>N</i> - (difenilfosfino)-2-aminopiridina)rutenio (II) (Ru3).	84
5.1.5. Complejo <i>cis</i> -dicloro- <i>cis-bis</i> (<i>N</i> -(difenilfosfino)-2- aminopirimidina)rutenio (II) (Ru4).	89
5.1.6. Complejo diclorobis(<i>N,N</i> -bis(difenilfosfino)(piridin-2- il)metanamina)rutenio (II) (Ru6).	91
5.1.7. Complejo <i>cis</i> -dicloro(<i>N,N'</i> -bis(4-metilpiridin-2-il)-1-fenildi aminfosfina)(trifenilfosfino))rutenio (II) (Ru8) y complejo <i>cis</i> -dicloro(1- fenil- <i>N,N'</i> -di(piridin-2-il)diaminfosfina)(trifenilfosfino))rutenio (II) (Ru9).	93
5.1.7.1. Complejo <i>cis</i> -dicloro(<i>N,N'</i> -bis(4-metilpiridin-2-il)-1-fenildi aminfosfina)(trifenilfosfino))rutenio (II) (Ru8).	94
5.1.7.2. Complejo <i>cis</i> -dicloro(1-fenil- <i>N,N'</i> -di(piridin-2-il)di aminfosfina)(trifenilfosfino))rutenio (II) (Ru9).	96
5.1.7.3 Estructura cristalina del complejo <i>cis</i> -dicloro(1-fenil- <i>N,N'</i> - di(piridin-2-il)diaminfosfina)(trifenilfosfino))rutenio (II) (Ru9).	98
5.2. Análisis elementales para los complejos de rutenio (II) con ligandos fósforo-nitrógeno.	103
5.3. Síntesis de complejos de paladio (II).	104

5.3.1. Complejo dicloro(2-(difenilfosfino)metilpiridina)paladio (II) (Pd1).	105
5.3.2. Complejo dicloro(2-(2-(difenilfosfino))etilpiridina)paladio (II) (Pd2).	107
5.3.3. Complejo dicloro(<i>N</i> -(difenilfosfino)-2-aminopiridina)paladio (II) (Pd3).	109
5.3.4. Complejo dicloro(<i>N</i> -(difenilfosfino)-2-aminopirimidina)paladio (II) (Pd4).	111
5.3.5. Complejo dicloro(<i>N,N</i> -bis(difenilfosfino)(piridin-2-il)metanamina)paladio (II) (Pd5).	113
5.3.6. Complejo dicloro(<i>N</i> -(difenilfosfino)quinolin-8-amina)paladio (II) (Pd6).	115
5.3.7. Complejo cloruro de cloro(<i>N</i> ² , <i>N</i> ⁶ -(difenilfosfino)piridina-2,6-diamina- <i>P,P',N</i>)paladio (II) (Pd7).	117
5.4. Análisis elementales para los complejos de paladio (II) con ligandos fósforo-nitrógeno.	119
6. Resultados catalíticos.	120
6.1 Hidrogenación de furfural.	120

6.1.1. Determinación de los productos de hidrogenación mediante cromatografía gaseosa.	121
6.2 Resultados catalíticos.	123
6.2.1 Optimización de condiciones.	123
6.2.2 Medio de reacción.	124
6.2.3 Ligando auxiliar.	128
6.2.4 Actividad catalítica.	130
6.2.5 Hidrogenación de furfural con complejos de Ru (II) con ligandos P-N.	132
6.2.5.1 Hidrogenación de furfural con los complejos Ru1 y Ru2.	135
6.2.5.2 Hidrogenación de furfural con los complejos Ru3 y Ru4.	139
6.2.5.3 Conversión y características estructurales de los complejos Ru1, Ru2, Ru3 y Ru4.	141
6.2.5.4 Hidrogenación de furfural con los complejos Ru5, Ru8 y Ru9.	144
6.2.5.5. Hidrogenación de furfural con los complejos Ru8 y Ru9.	145
6.2.6. Posible mecanismo para la reacción de hidrogenación de furfural con complejos de Ru (II) con ligandos P-N y ligandos N-P-N.	148

6.3. Hidrogenación de furfural con complejos de paladio (II).	157
7. Conclusión.	161
8. Bibliografía.	166
9. Anexos.	171

INDICE DE FIGURAS.

	<u>Página</u>
Figura 1: Derivados de biomasa para la obtención de combustibles.	9
Figura 2: Conversión catalítica de furfural en componentes de combustibles y productos químicos.	14
Figura 3: Productos de hidrogenación de furfural.	17
Figura 4: Ligandos fósforo-nitrógeno.	30
Figura 5: Esquema de reacción para la obtención del ligando 2-(difenilfosfino)metil piridina por Hung-Long y Carlson.	35
Figura 6: Espectro de resonancia magnética nuclear de fósforo para el ligando 2-(difenilfosfino)metilpiridina y ligando oxidado.	36
Figura 7: Esquema de síntesis para la obtención del ligando 2-difenilfosfinometil piridina.	37
Figura 8: Esquema de síntesis para la obtención del ligando 2-(2-(difenilfosfino))etilpiridina.	43
Figura 9: Esquema de síntesis para la obtención del ligando <i>N</i> -(difenilfosfino)-2-aminopiridina.	48
Figura 10: Esquema de síntesis para la obtención del ligando <i>N</i> -(difenilfosfino)-2-aminopirimidina.	49

Figura 11: Esquema de síntesis para la obtención del ligando <i>N,N</i> -bis(difenilfosfino)(piridin-2-il)metanamina.	54
Figura 12: Esquema de síntesis para la obtención del ligando 8-(difenilfosfino)quinolina.	58
Figura 13: Esquema de síntesis para la obtención del ligando <i>N</i> ² , <i>N</i> ⁶ -bis(difenilfosfino)piridina-2,6-diamina.	62
Figura 14: Esquema de síntesis para la obtención de los ligandos <i>N,N'</i> -bis(4-metilpiridin-2-il)-1-fenildiaminfosfina y 1-fenil- <i>N,N'</i> -di(piridin-2-il)diaminfosfina.	67
Figura 15: Complejos de rutenio (II) con ligandos fósforo-nitrógeno.	71
Figura 16: Complejos de paladio (II) con ligandos fósforo-nitrógeno.	72
Figura 17: Esquema general de síntesis para la obtención de los complejos de Ru (II) con ligandos P-N.	73
Figura 18: Estructura cristalina para el complejo <i>cis</i> -dicloro- <i>cis-bis</i> (<i>N</i> -(difenilfosfino)-2-aminopiridina)rutenio (II) (Ru3).	84
Figura 19: Distancia entre los protones en posición 2 de los grupos piridina y los átomos de cloro contenidos en el complejo <i>cis</i> -dicloro- <i>cis-bis</i> (<i>N</i> -(difenilfosfino)-2-aminopiridina)rutenio (II) (Ru3).	88

Figura 20: Estructura cristalina para el complejo <i>cis</i> -dicloro(1-fenil- <i>N,N'</i> -di(piridin-2-il)diaminofosfina)(trifenilfosfino)rutenio (II) (Ru9).	98
Figura 21: Distancia entre los protones en posición 2 de los grupos piridina y los átomos de cloro contenidos en el complejo <i>cis</i> -dicloro(1-fenil- <i>N,N'</i> -di(piridin-2-il)diaminofosfina)(trifenilfosfino)rutenio (II) (Ru9).	102
Figura 22: Esquema general de síntesis para la obtención de los complejos de Pd (II) con ligandos P-N.	105
Figura 23: Esquema para la reacción de hidrogenación de furfural.	121
Figura 24: Ciclo catalítico propuesto para la reacción de hidrogenación de furfural con complejos de Ru (II) y ligandos fósforo-nitrógeno.	151
Figura 25: Ciclo catalítico propuesto para la reacción de hidrogenación de furfural con complejos de Ru (II) y ligandos N-P-N.	154
Figura 26: Espectro de resonancia magnética nuclear de protones para el hidruro metálico obtenido a partir del complejo <i>cis</i> -dicloro(1-fenil- <i>N,N'</i> -di(piridin-2-il)diaminofosfina)(trifenilfosfino)rutenio (II) (Ru9) determinado <i>insitu</i> .	156

INDICE DE TABLAS.

	<u>Página</u>
Tabla 1: Selección de los compuestos plataforma más destacados.	11
Tabla 2: Análisis elementales para los ligandos fósforo-nitrógeno.	69
Tabla 3: Largos de enlace para el complejo <i>cis</i> -dicloro- <i>cis-bis</i> (<i>N</i> -(difenilfosfin)-2-aminopiridina)rutenio (II) (Ru3).	85
Tabla 4: Ángulos de mordida para el complejo <i>cis</i> -dicloro- <i>cis-bis</i> (<i>N</i> -(difenilfosfino)-2-aminopiridina)rutenio (II) (Ru3).	86
Tabla 5: Valores de distancias entre los protones en posición 2 de los grupos piridina y los átomos de cloro contenidos en el complejo <i>cis</i> -dicloro- <i>cis-bis</i> (<i>N</i> -(difenilfosfino)-2-aminopiridina)rutenio (II) (Ru3).	88
Tabla 6: Longitudes de enlace para el complejo <i>cis</i> -dicloro(1-fenil- <i>N,N'</i> -di(piridin-2-il)diaminfosfina)(trifenilfosfono)rutenio (II) (Ru9).	99
Tabla 7: Ángulos de enlace para el complejo <i>cis</i> -dicloro(1-fenil- <i>N,N'</i> -di(piridin-2-il)diaminfosfina)(trifenilfosfino)rutenio (II) (Ru9).	100
Tabla 8: Valores de distancias entre los protones en posición 2 de los grupos piridina y los átomos de cloro contenidos en el complejo <i>cis</i> -	102

dicloro(1-fenil-*N,N*-di(piridin-2-il)diaminofosfina)(trifenilfosfino) rutenio (II) (Ru9).

Tabla 9: Análisis elementales para los complejos de rutenio (II) con ligandos fósforo-nitrógeno. 103

Tabla 10: Análisis elementales para los complejos de paladio (II) con ligandos fósforo-nitrógeno. 119

Tabla 11: Programa cromatográfico para la reacción de hidrogenación de furfural. 122

Tabla 12: Tiempo de retención para los posibles productos de la reacción de hidrogenación de furfural. 122

Tabla 13: Condiciones de reacción para la reacción de hidrogenación de furfural. 123

Tabla 14: Determinación del medio de reacción para la reacción de hidrogenación de furfural. 125

Tabla 15: Determinación del ligando auxiliar para la reacción de hidrogenación de furfural. 129

Tabla 16: Actividad catalítica para la reacción de hidrogenación de furfural usando el complejo *cis*-dicloro-*cis-bis*(*N*-(difenilfosfino)-2-

aminopirimidina)rutenio (II) (Ru4) en ácido acético y tolueno como disolvente.

Tabla 17: Actividad catalítica para la reacción de hidrogenación de furfural usando el complejo *cis*-dicloro-*cis-bis*(*N*-(difenilfosfino)-2-aminopirimidina)rutenio (II) (Ru4) en ácido fórmico y 2-propanol como disolvente. 131

Tabla 18: Condiciones de reacción para la reacción de hidrogenación de furfural. 133

Tabla 19: Hidrogenación de furfural con complejos de rutenio (II) y ligandos fósforo-nitrógeno. 134

Tabla 20: Relación entre los valores de conversión y las características estructurales de los complejos Ru1, Ru2, Ru3 y Ru4. 143

Tabla 21: Hidrogenación de furfural con los complejos Ru8 y Ru9 a distintas cargas sustrato/catalizador. 146

Tabla 22: Condiciones de reacción para la reacción de hidrogenación de furfural. 153

Tabla 23: Hidrogenación de furfural con complejos de paladio (II) y ligandos fósforo-nitrógeno en ácido fórmico y 2-propanol como disolvente. 154

Tabla 24: Hidrogenación de furfural con complejos de paladio (II) y 155
ligandos fósforo-nitrógeno en ácido acético y 2-propanol como
disolvente.

ABREVIATURAS.

C4	Productos químicos de cuatro carbonos.
C5	Productos químicos de cinco carbonos.
C6	Productos químicos de seis carbonos.
2-MF	2-metilfurano.
2-MTHF	2-metiltetrahidrofurano.
THFA	Tetrahidrofurfurilalcohol.
Ru	Rutenio.
Pd	Paladio.
P-N	Ligandos fósforo-nitrógeno.
GC	Cromatografía gaseosa.
FID	Detector de ionización de llama.
Si(CH ₃) ₃ Cl	Clorotrimetilsilano.
-Si(CH ₃) ₃	Grupo trimetilsililo.
THF	Tetrahidrofurano.
Et ₃ N	Trietil amina.
Et ₂ NH	Dietil amina.
PPh ₂ Cl	Clorodifenilfosfina.
Et ₃ NHCl	Clorhidrato de trietilamina.
Et ₂ OH	Etanol.
Et ₂ O	Éter dietílico.
¹ H-RMN	Resonancia magnética nuclear de protones.
³¹ P-RMN	Resonancia magnética nuclear de fósforo.
AE	Análisis elemental.
-PPh ₂	Grupo difenilfosfino.
CHCl ₃	Cloroformo.
LiPPh ₂	Difenilfosfuro de litio.
PPhCl ₂	Diclorofenilfosfina.

PdCl_2	Cloruro de paladio.
CH_3CN	Acetonitrilo.

Resumen.

En este trabajo se sintetizaron nueve ligandos fósforo-nitrógeno (P-N) derivados de piridina, pirimidina y quinolina, los cuales fueron utilizados en la síntesis de siete complejos de rutenio (II) y siete complejos de paladio (II), los cuales presentan estructuras del tipo $\text{Ru}(\text{P-N})_2\text{Cl}_2$ y $\text{Pd}(\text{P-N})\text{Cl}_2$ (P-N = ligando fósforo-nitrógeno). Tanto ligandos como complejos fueron caracterizados mediante resonancia magnética nuclear de protones y fósforo, y mediante análisis elemental. Además, dos de los complejos de rutenio (II) fueron caracterizados mediante difracción de rayos x.

Los compuestos de rutenio (II) y paladio (II) sintetizados fueron estudiados como precatalizadores en la reacción de hidrogenación de furfural. Los complejos de rutenio (II) con ligandos fósforo-nitrógeno mostraron elevadas conversiones y selectividades en la obtención de furfurilalcohol, siendo los complejos Ru8 y Ru9 los mejores precatalizadores, ya que mostraron conversiones y selectividades del 100% al utilizar relaciones sustrato/catalizador de 1000:1, 2000:1 y 3000:1. Además se propuso un mecanismo para la hidrogenación de furfural con complejos de rutenio (II) con ligandos fósforo-nitrógeno, en el cual una especie rutenio-hidruro formada *in situ* a partir del complejo de rutenio (II) con hidrógeno molecular es la especie activa de la reacción de hidrogenación. Tanto la

conversión como la selectividad de la hidrogenación de furfural, depende de los efectos electrónicos y estéricos de los ligandos que forman los complejos metálicos. Donde se observa que los efectos dadores favorecen la conversión de la reacción de hidrogenación de furfural.

Abstract.

In this work, nine phosphorus-nitrogen ligands (P-N) derived from pyridine, pyrimidine and quinoline were synthesized and used in the synthesis of seven ruthenium (II) complexes and seven palladium (II) complexes, with general formula $\text{Ru}(\text{P-N})_2\text{Cl}_2$ and $\text{Pd}(\text{P-N})\text{Cl}_2$ (P-N = phosphorus-nitrogen ligands) respectively. These ligands and complexes were characterized via Nuclear Magnetic Resonance (NMR), Elemental Analysis and, in the case of two of the ruthenium (II) complexes, their structures were obtained via x-ray diffraction (XDR).

These coordination compounds were studied as potential precatalysts in the furfural hydrogenation reaction. Ruthenium (II) complexes with phosphorus-nitrogen ligands achieved high conversions and selectivities towards furfuryl alcohol. The Ru8 and Ru9 precatalysts, achieving full conversions and selectivities when using substrate / catalyst ratios 1000: 1, 2000: 1 and 3000: 1. In addition, a mechanism for the hydrogenation of furfural with ruthenium (II) complexes bearing phosphorus-nitrogen ligands was proposed, in which a ruthenium-hydride species formed in situ from the ruthenium (II) complex with molecular hydrogen is the active specie of the hydrogenation reaction. Both conversion and selectivity of the furfural hydrogenation strongly depends on the

electronic and steric effects of the ligands that form the metal complexes, as it is suggested that the donor effects favors the reaction

1. Introducción.

1.1 Biomasa como fuente renovable de combustibles y productos químicos con valor agregado.

En la actualidad, el petróleo es la fuente de energía más importante para el desarrollo económico y social de los países. Sin embargo, el crecimiento demográfico mundial, el aumento del parque automotriz y los diversos usos industriales y domésticos de los derivados del petróleo han logrado disminuir considerablemente la abundancia de este recurso energético no renovable [1]. La escasez de este recurso y su creciente demanda ha traído consigo un aumento en el valor del barril de crudo. Esta problemática ha captado el interés científico de diversos investigadores alrededor del mundo, los cuales se han propuesto como principal objetivo el desarrollo de fuentes complementarias de energía utilizando materias primas de bajo costo.

El desarrollo de las energías renovables como la energía solar, eólica, geotérmica, mareomotriz, entre otras, ha encontrado cabida en distintos países del mundo principalmente para su uso en la generación de energía eléctrica. Sin

embargo, la fuente de energía principal para los medios de transporte actuales sigue siendo los derivados del petróleo. Fuentes de energía como la eléctrica, solar, celdas de combustibles a base a hidrógeno y biocombustibles son las alternativas más prometedoras en su uso como combustibles para vehículos destinados al transporte. Sin embargo, estas nuevas tecnologías requieren de tiempo para ser económica y técnicamente viables. La situación se ve agravada por la falta de una infraestructura adecuada para soportar tecnologías como por ejemplo las celdas de combustible [2]. Además, el factor social es importante, ya que el mercado actualmente está gobernado por preferencias y hábitos que se basan en la disponibilidad de derivados de combustibles fósiles. Debido a esto, los biocombustibles líquidos derivados de biomasa son únicos en su similitud con las fuentes de combustible actualmente preferidas. Es por esto, que su implementación no requiere grandes cambios en la infraestructura de los medios de transporte y el motor de combustión interna de los vehículos actuales. Por lo tanto, el uso de la biomasa como fuente complementaria renovable para la producción de combustibles para el transporte es una alternativa prometedora que se puede implementar en tiempos cortos [3-4].

Dentro de las fuentes de biomasa, encontramos cuatro grandes grupos los cuales se clasifican según su origen. Estos grupos están compuestos por la biomasa de origen natural, residual, excedentes agrícolas y cultivos energéticos.

También podemos considerar tres clases generales de materias primas derivadas de la biomasa que son apropiadas para la producción de combustibles renovables: materias primas de almidón, materias primas de triglicéridos y materias primas lignocelulósicas. Las materias primas almidonadas son aquellas compuestas por polisacáridos de glucosa unidos por enlaces α -glicosídicos, tales como amilasa y amilopectina, que se hidrolizan fácilmente en los monómeros de azúcar que los constituyen, haciéndolos fáciles de procesar para la obtención de bioetanol. Las materias primas de triglicéridos son aquellas compuestas por ácidos grasos y glicerol, derivados tanto de fuentes vegetales como animales y que se usan principalmente en la producción de biodiesel. Las fuentes de triglicéridos para la producción de biodiesel incluyen aceites vegetales, aceites residuales y algas. Por otra parte, la biomasa lignocelulósica es la clase de biomasa más abundante. Mientras que el almidón y los triglicéridos solo están presentes en algunos cultivos, la lignocelulosa constituye la integridad estructural de las plantas y por lo tanto, siempre está presente [2]. En general, la mayoría de los cultivos energéticos y biomasa residual considerados para la producción de energía son materias primas lignocelulósicas, ejemplos de ellos son: pasto varilla, miscanthus, residuos agrícolas y desechos de procesamiento de madera. El uso de la biomasa lignocelulósica es una de las opciones más prometedoras para la producción ecológica y sustentable de biocombustibles y productos químicos de valor agregado, ya que el uso de esta nos permite evitar la competencia entre recursos comestibles y la producción de combustibles, debido a que su origen

proviene de los residuos de la industria agrícola (específicamente la industria papelera) y no de plantaciones que podrían ser utilizadas con fines alimenticios. La biomasa lignocelulósica contiene principalmente celulosa, hemicelulosa y lignina que constituyen el 40-50%, 25-35% y 15-20% de la lignocelulosa, respectivamente [5-6]. Las principales técnicas para la conversión de biomasa lignocelulósica son la gasificación, pirólisis e hidrólisis [7]. Sin embargo, los biocombustibles obtenidos directamente de gasificación y pirólisis son de baja calidad debido a su alta acidez, alto contenido de agua y compuestos oxigenados. En contraste con la gasificación y pirólisis, la hidrólisis catalizada por ácido es un proceso más complicado que descompone la lignocelulosa en una serie de azúcares de cinco y seis átomos de carbono (C5-C6) que pueden reorganizarse mediante la eliminación parcial de sus átomos de oxígeno para formar diversos compuestos de alto interés científico e industrial. Estos compuestos son denominados compuestos plataforma dentro de los que podemos encontrar al furfural, 5-hidroximetilfurfural, ácido láctico y ácido levulínico [8]. La transformación de estos compuestos plataforma permite la producción de una amplia gama de productos químicos y biocombustibles. Aunque el proceso de conversión de compuestos plataforma es más complejo y costoso que los procesos más simples o de una etapa (gasificación y pirólisis), es la forma más prometedora de producir biocombustibles de alta calidad y productos químicos valiosos para la industria (figura 1) [9].

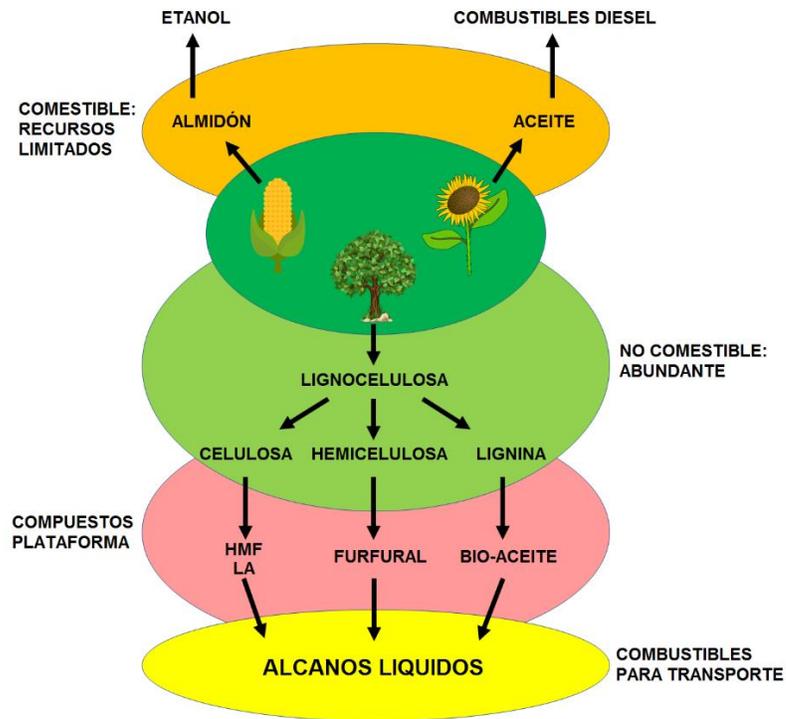


Figura 1: Derivados de biomasa para la obtención de combustibles.

1.2 Compuestos plataforma.

Para que un compuesto químico sea considerado un compuesto plataforma se requiere que este contenga al menos un grupo funcional que permita realizar una o más transformaciones químicas que den origen a un producto químico de valor agregado. Estas transformaciones químicas generalmente van de la mano

de un proceso catalítico que involucra uno o más pasos, tales como deshidratación, hidrogenación, carbonilación o decarbonilación, entre otros.

A partir de lo mencionado anteriormente, podemos decir que la biomasa es una fuente de compuestos plataforma que eventualmente pueden dar origen a biocombustibles y productos químicos. Es por esto, que diversos investigadores han contribuido al estudio de la biomasa y sus posibles transformaciones. Es así, que podemos hacer una selección de los compuestos plataforma de mayor interés científico, más rentables, o bien, más utilizados en el último tiempo. En el año 2004 el Departamento de Energía de los EE. UU. publicó un informe donde se seleccionaron los 12 principales productos químicos de entre más de 300 posibles candidatos [8]. A la fecha, se han seguido seleccionando los compuestos plataforma de mayor importancia en base a las publicaciones más destacadas del último tiempo en esta área, encontrándose principalmente 13 compuestos químicos, los cuales son potenciales sustratos para obtener diferentes productos los que se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1: Selección de los compuestos plataforma más destacados.

	N° de carbonos	Compuesto
1	2	Etanol
2	3	Ácido láctico
3	3	Acido 3-hidroxiopropanoico
4	3	3-hidroxipropionaldehido
5	3	Glicerol
6	4	Acido succínico
7	5	Ácido levulinico (LA)
8	5	Xilitol
9	5	Furfural
10	5	Isopreno
11	6	Sorbitol
12	6	5-(hidroximetil)furfural (HMF)
13	6	Ácido furandicarboxilico (FDCA)

Las moléculas seleccionadas, incluyendo ácidos carboxílicos, alcoholes, éteres y aldehídos, contienen un alto grado de funcionalidad química, teniendo al menos un grupo funcional en su estructura molecular. Podemos decir que compuestos químicos obtenidos a partir de biomasa lignocelulósica como el ácido levulinico, furfural, hidroximetilfurfural, etc. presentes en esta selección son atractivos como sustratos para distintos procesos catalíticos existentes, en particular el furfural.

1.3 Furan-2-carboxaldehído (Furfural).

El furfural ha sido seleccionado como uno de los 12 mejores compuestos plataforma derivados de biomasa por el Departamento de Energía de EE. UU. Sobre la base de varios indicadores como son su utilidad como materia prima, el costo de procesamiento, la complejidad técnica y su potencial comercial [10]. El furfural es utilizado en la industria química como un producto intermediario en la síntesis de productos químicos tales como nylons, lubricantes, solventes, adhesivos, medicinas y plásticos. Se produce principalmente por hidrólisis ácida de celulosa o materiales de hemicelulosa usando soluciones ácidas para descomponer los polisacáridos en azúcares de las cuales es obtenido. Un uso importante (tal vez el 65% o más del consumo mundial) es para la síntesis de resina de furano de urea, un material aglutinante utilizado en metalurgia, en la fabricación de moldes y matrices a precisión.

Durante las últimas décadas, la producción de biocombustibles a partir del furfural ha tenido gran interés. El furfural puede ser transformado mediante varios procesos catalíticos, como la hidrogenación selectiva, la oxidación, la hidrogenólisis y la descarboxilación [11] en un rango de moléculas de cuatro y cinco carbonos (C4 y C5), que son bloques de construcción importantes para la producción de combustibles, aditivos de combustibles y la síntesis de productos

químicos de valor comercial [2,10,11]. El furfural puede hidrogenarse selectivamente a potenciales componentes de combustibles como el 2-metilfurano (2-MF) y 2-metiltetrahidrofurano (2-MTHF), que pueden mejorar aún más los combustibles convencionales [9,12]. Además de los combustibles y aditivos para combustibles, el furfural se puede convertir en una variedad de valiosos productos químicos C4 y C5, como valerolactona, pentanodiol, ciclopentanona, ácidos dicarboxílicos, butanodiol y butirolactona [13]. La mayoría de los productos químicos C5 se producen a través de pasos sucesivos de hidrogenación selectiva y/o hidrogenólisis, mientras que los productos químicos C4 se sintetizan principalmente con oxidación selectiva como primer paso. De acuerdo con sus aplicaciones, números de carbono y rutas de síntesis, estos productos se clasifican en tres grupos: 1: componentes de combustibles, 2: productos químicos C5 y 3: productos químicos C4 (figura 2) [8].

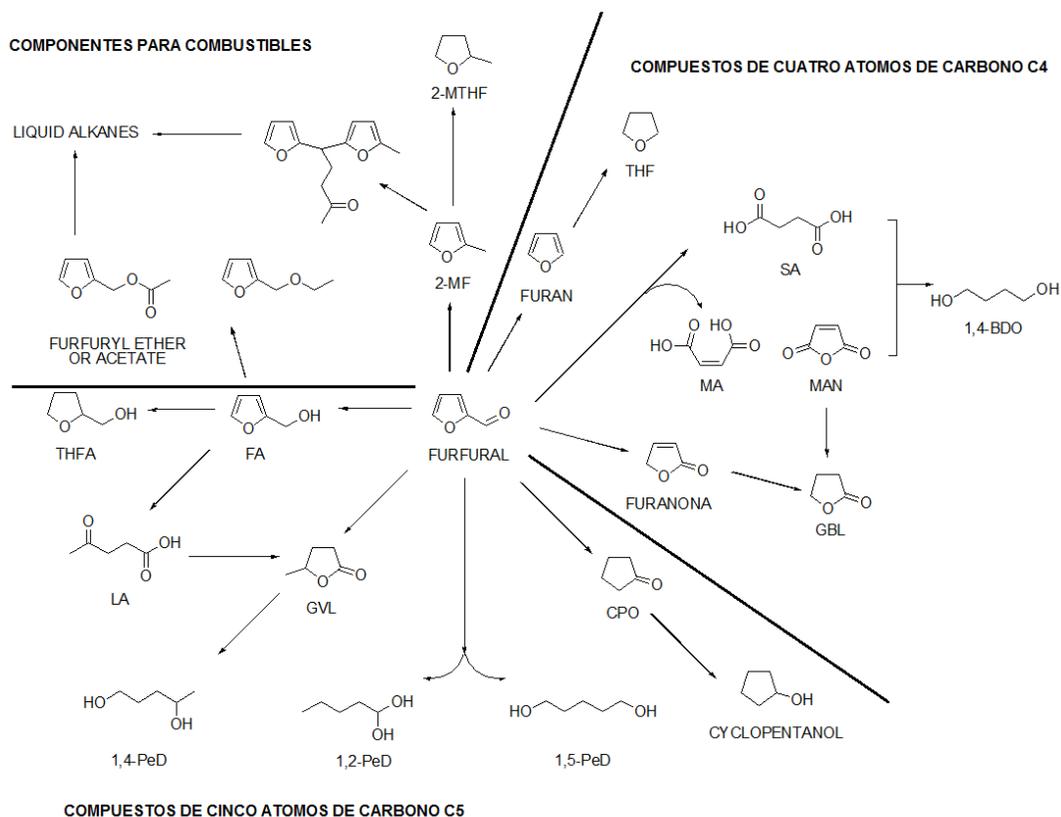


Figura 2: Conversión catalítica de furfural en componentes de combustibles y productos químicos.

La obtención de los compuestos C5, C4 y componentes para combustibles pueden obtenerse por hidrogenación catalítica. Dentro de los diversos trabajos encontrados en la literatura, la mayoría se enfoca en el uso de catalizadores en fase heterogénea y en reacciones de hidrogenación de furfural, ya sea mediante hidrogenación directa usando presión de H₂ o por transferencia de hidrógeno,

utilizando un donante de hidrógeno. Es así, que se ha reportado el uso de diversos metales de transición como el Fe, Cr, Cu, Pd, Ru, Pt, entre otros, para llevar a cabo esta reacción. Los posibles productos son diversos, los cuales pueden obtenerse principalmente por hidrogenaciones sucesivas del furfural (figura 3). Se ha reportado que la conversión del furfural y la amplia gama de productos de hidrogenación obtenidos se ve afectada por el metal utilizado, soporte y condiciones de reacción [14,15]. En muchos de estos casos se requiere de altas temperaturas, altas presiones y tiempos prolongados de reacción [16,17]. Por ejemplo: se han reportado catalizadores bimetálicos de Cu-Fe en la hidrogenación de furfural para la cual se ha obtenido un 100% de conversión y selectividad a 2-metilfurano pero a elevadas temperaturas, altas presiones de hidrógeno y largos tiempos de reacción (220°C, 90 bar H₂ y 14 h) [18]. Similar es el caso al utilizar catalizadores de Cu soportados en carbón activado, en donde mediante hidrogenación por transferencia se ha logrado obtener un 92% de selectividad a 2-metilfurano, a 200°C y luego de 5 h de reacción [19]. Mejores resultados han reportado Gaik-Khuan Chuah y col. [20] utilizando catalizadores de Ru soportados en AlO(OH) (óxido hidróxido de aluminio) en hidrogenación por transferencia de hidrógeno utilizando formiato de potasio como fuente de hidrógeno, para obtener un 100% de conversión y selectividad a furfurilalcohol a una temperatura de 100°C pero luego de 6 h de reacción. Changhai Liang y col. [21] han utilizado Pd dispersado sobre *metal organic frameworks* (MOF) para obtener compuestos del tipo Pd@MIL-101(Cr)-NH₂ los que han sido utilizados

como catalizadores en la hidrogenación de furfural obteniendo un 100% de conversión, con elevada selectividad a tetrahidrofurfurilalcohol a 40°C, 20 bar de presión de H₂, sin embargo, requieren de 6 h de reacción. Quizás el trabajo más destacado presentado hasta la fecha para la hidrogenación de furfural fue realizado por Dohade y Dhepea [22], los que han reportado el uso de catalizadores bimetálicos de Pt-Co (en distintas proporciones) soportados en carbón para obtener conversiones del 100% a furfurilalcohol bajo condiciones suaves de presión y temperatura (35°C, 10 bar de H₂) pero luego de varias horas de reacción (10 h). Por otra parte, los procesos catalíticos homogéneos se caracterizan por requerir condiciones más suaves de presión y temperatura que los procesos catalíticos en fase heterogénea. Sin embargo, hasta la fecha son pocos los trabajos que se pueden encontrar para reacciones en fase homogénea que involucran el uso del furfural como sustrato. Recientemente Feng Huang y col. utilizaron el complejo Ru(PPh₃)₃Cl₂ como catalizador en fase homogénea para la hidrogenación de bio-aceite y diversos aldehídos obtenidos a partir de biomasa entre los cuales se encuentra el furfural. Los resultados indican que para la hidrogenación de furfural se obtuvo un 93% de conversión con un 100% de selectividad a furfurilalcohol luego de 3 h de reacción, utilizando 70°C y 23 bar de presión. En este reporte se utilizó como catalizador el complejo Ru(PPh₃)₃Cl₂, el cual fue utilizado en una baja relación sustrato catalizador, lo cual es susceptible de mejorar con nuevos compuestos de rutenio (II) que contengan otros ligandos fosforados o nitrogenados [23]. A pesar de esto, este trabajo muestra un

antecedente y un buen punto de partida para llevar a cabo esta reacción en condiciones más suaves de presión y temperatura, y utilizando cortos tiempos de reacción.

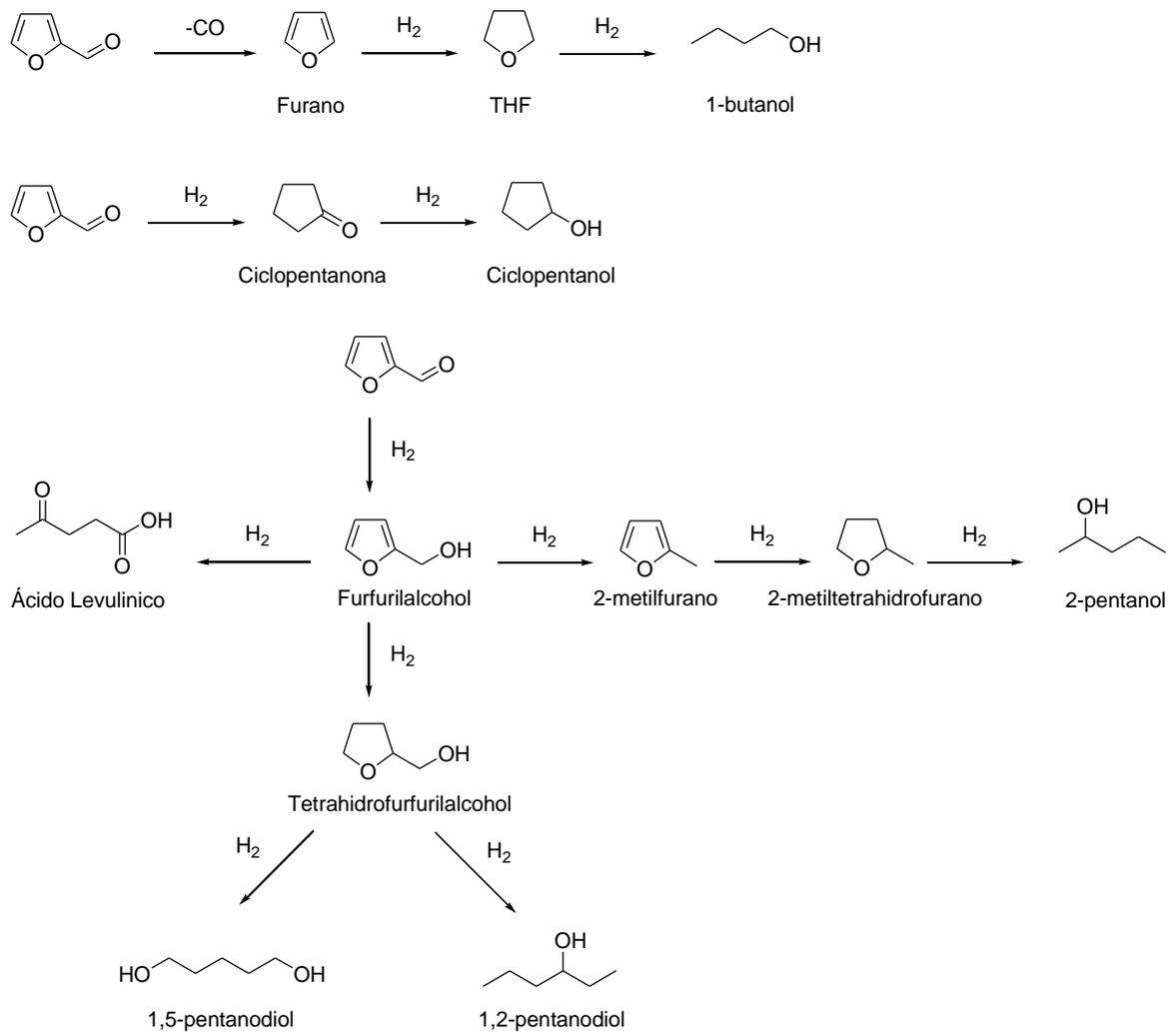


Figura 3: Productos de hidrogenación de furfural.

1.4 2-furfurilalcohol (alcohol furfurilico).

Los productos mayormente obtenidos a partir de la hidrogenación de furfural son el furfurilalcohol y el 2-metilfurano. Estos dos productos son de importancia industrial, ya que pueden dar origen a biocombustibles o ser usados como sustrato en la obtención de diversos productos. El 2-metilfurano junto con el 2-metiltetrahidrofurano pueden usarse como biocombustibles, ya que poseen suficiente densidad energética para ser mezclados con gasolina y así utilizarlos directamente en motores de combustión interna [11]. Por otra parte, el furfurilalcohol es el producto químico más importante obtenido a partir del furfural. Su producción consume aproximadamente el 65% del furfural producido a nivel mundial, por lo tanto, es importante obtener altas conversiones y selectividades en la obtención de este producto [2]. La producción industrial de furfurilalcohol se realiza mediante hidrogenación selectiva de furfural en fase gaseosa o líquida utilizando principalmente catalizadores de Cu, siendo los catalizadores Cu-Cr los más utilizados. Sin embargo, el cromo presente en estos catalizadores causa graves problemas ambientales, debido a su alta toxicidad. Es por esto, que se han desarrollado muchos catalizadores en base a otros metales de transición tales como Pd, Pt, Ru y Cu, los cuales se han utilizado en la hidrogenación de furfural [24-30]. Dentro de los procesos industriales conocidos, la hidrogenación en fase gaseosa presenta rendimientos de furfurilalcohol de más del 70%,

mientras que, para la hidrogenación en fase líquida, se puede obtener furfuralcohol con rendimientos de más del 90% [9]. El furfuralcohol puede ser utilizado como combustible para cohetería al mezclarse con ácido nítrico fumante. Sin embargo, su principal uso, es como monómero para la síntesis de resinas furánicas [31]. Estos polímeros se utilizan en la fabricación de matrices poliméricas termoestables, cementos, adhesivos, revestimientos, resinas de fundición, o en una de sus aplicaciones más importantes, la producción de tetrahydrofurfuralcohol (THFA) el que se utiliza como solvente en la industria farmacéutica [32].

1.5 Ligandos hemilábiles fósforo-nitrógeno (P-N).

En la literatura son numerosos los trabajos que utilizan ligandos del tipo monofosfina y difosfina en la síntesis de complejos de metales de transición con la finalidad de ser empleados en distintas aplicaciones catalíticas [33-35]. Como alternativa a este tipo de ligandos, el uso de ligandos hemilábiles que contienen átomos con diferentes capacidades coordinantes resulta ser interesante. Por esta razón, el interés por la síntesis de ligandos heterobidentados fósforo-nitrógeno dadores ha aumentado considerablemente. Este tipo de ligandos son utilizados para preparar catalizadores homogéneos los cuales son usados en diversas

aplicaciones catalíticas como hidrogenación e hidrogenación enantioselectiva [36, 37]. Una de las razones más importantes, es que este tipo de ligandos reúne al mismo tiempo propiedades de un átomo σ dador (átomo de nitrógeno) y un átomo σ dador y π -aceptor (átomo de fósforo), lo cual puede definir la manera de coordinación del ligando sobre el centro metálico (mono/bidentado, *cis/trans*, etc.) y al mismo tiempo modular las propiedades estéricas y electrónicas de los dos átomos dadores durante el proceso catalítico [38-39]. 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 intermediarios del ciclo catalítico [39]. Los antecedentes encontrados y las características descritas para este tipo de ligandos los hace sumamente atractivos para ser estudiados en nuevas reacciones catalíticas como, por ejemplo, la hidrogenación de furfural.

1.6 Ru (II) en catálisis homogénea y reacciones de hidrogenación.

El rutenio ha demostrado ser un metal activo para las reacciones de hidrogenación. Esta característica ha permitido que sea empleado en la síntesis de diversos catalizadores en fase heterogénea y homogénea [40-46]. Dentro de los sistemas catalíticos en fase homogénea se presentan dos grandes grupos; la hidrogenación tradicional, en la cual se utiliza hidrógeno molecular y la

hidrogenación por transferencia de hidrógeno, en donde se utiliza una molécula dadora de hidrógeno como el 2-propanol o el ácido fórmico, entre otras [46, 47]. Dentro de las reacciones de hidrogenación más estudiadas, encontramos la hidrogenación de cetonas y aldehídos. Los primeros catalizadores homogéneos utilizados en esta reacción fueron complejos de rodio y rutenio que requerían, por lo general, presiones moderadas a altas de hidrógeno, mucho más que las utilizadas en la hidrogenación de alquenos [45, 48]. El rodio presenta para esta reacción, excelentes propiedades catalíticas, sin embargo, su alto precio hace poco práctico su uso. Es aquí donde el rutenio se convierte en una alternativa viable, ya que es un metal de transición de menor costo que posee características similares a rodio y que lo hacen atractivo para su uso como catalizador a nivel industrial [49]. Un ejemplo de catalizadores homogéneos de rutenio aplicados a la reacción de hidrogenación fue informado por Wilkinson y colaboradores, los que demostraron que el complejo $\text{RuH}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$, preparado *in situ* con el precursor $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ e hidrógeno molecular, es buen catalizador para la hidrogenación de alquinos y de alquenos terminales frente a alquenos internos [50]. Por otra parte, Noyori desarrolló con mucho éxito hidrogenaciones catalíticas por transferencia de hidrógeno de cetonas utilizando complejos de rutenio conteniendo ligandos quirales del tipo 2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftil (BINAP), obteniendo conversiones elevadas de alcoholes quirales utilizando 2-propanol como fuente dadora de hidrógeno [51].

1.7 Pd (II) en catálisis homogénea y reacciones de hidrogenación.

Los complejos de Pd (II) han sido ampliamente utilizados en catálisis homogénea, principalmente en reacciones que involucran el uso de sustratos insaturados, tales como olefinas, dienos, acetilenos, etc. [52]. Este tipo de reacciones son muy importantes tanto en síntesis orgánica como en la producción industrial, ya que permiten la obtención de una gran variedad de compuestos de interés en química fina. El paladio es un metal versátil que presenta dos estados de oxidación (0 y II) que participan en la reacción catalítica, además de presentar una gran facilidad de intercambio redox entre sus números de oxidación. Esto lo hace un metal apropiado para ser utilizado en reacciones catalíticas donde existen intermediarios de reacción con varios estados de oxidación [39]. Una de las reacciones más estudiadas mediante el uso de catalizadores homogéneos en base a paladio son las reacciones de carbonilación. Adicionalmente, se han reportado diversas publicaciones donde utilizan este metal en reacciones de hidrogenación. Por ejemplo: Ojwach y col. han estudiado el uso de complejos de Pd (II) con ligandos del tipo (piridil)benzoazoles en hidrogenación de alquenos y alquinos donde uno de los sustratos estudiados fue el estireno para obtener el 1-etilbenceno con elevadas conversiones [53]. Cabe destacar que este mismo sustrato ha sido estudiado en reacciones de carbonilación para obtener ésteres usando catalizadores de Pd (II)

con ligandos del tipo difosfina o monofósfinas e incluso ligandos fósforo-nitrógeno. Por otra parte, y al igual que en el caso del rutenio, los complejos de Pd (II) han sido utilizados en catálisis asimétrica utilizando ligandos difosfinas como (S)-6,6'-bis(difenilfosfina)-2,2',3,3'-tetrahidro-5,5'-bi-1,4-benzodioxina ((S)-SynPhos) y el (R)-1,1'-(binaftaleno-2,2'-diil)bis(difenilfosfina) (R-BINAMP) en la hidrogenación de cetonas α,β -insaturadas obteniendo altas conversiones de cetonas saturadas y excesos enantioméricos por sobre el 80% para más de seis sustratos diferentes [54].

2. Hipótesis y objetivos.

2.1 Hipótesis.

Los ligandos fósforo-nitrógeno proporcionarán a metales de transición como rutenio (II) y paladio (II), propiedades electrónicas y estéricas que facilitarán su estabilización en un medio reductor y la formación de un hidruro metálico a partir de hidrógeno molecular. Los hidruros metálicos serán activos catalizadores en la hidrogenación de furfural.

2.2 Objetivo general.

Preparación y caracterización de precatalizadores de metales de transición como lo son el rutenio (II) y paladio (II) con ligandos del tipo fósforo-nitrógeno y su aplicación como catalizadores en la reacción de hidrogenación de furfural.

2.3 Objetivos específicos.

1. Sintetizar ligandos fósforo-nitrógeno.
2. Sintetizar complejos de rutenio (II) con ligandos fósforo-nitrógeno para ser utilizados como precatalizadores en la reacción de hidrogenación de furfural.
3. Sintetizar complejos de paladio (II) con ligandos fósforo-nitrógeno para ser utilizados como precatalizadores en la reacción de hidrogenación de furfural.
4. Caracterizar los ligandos y complejos, por métodos habituales utilizados en química de coordinación y organometálica tales como: resonancia magnética nuclear de protones y fósforo, análisis elemental y difracción de rayos x.
5. Estudiar la reacción de hidrogenación de furfural utilizando precatalizadores de rutenio (II) y paladio (II).
6. Evaluar la actividad catalítica de los complejos de rutenio (II) y paladio (II) en la reacción de hidrogenación de furfural.
7. Evaluar los mejores sistemas catalíticos en hidrogenación de furfural, optimizando las condiciones de reacción.
8. Evaluar la influencia de los ligandos fósforo-nitrógeno sobre el centro metálico durante el transcurso de la reacción catalítica de hidrogenación de furfural.
9. Difundir la investigación propuesta en congresos y a través de publicaciones en revistas ISI.

10. Contribuir a la formación de estudiantes de pregrado y postgrado en temáticas relacionadas con la generación de energías no convencionales, a través de charlas.

3. Materiales y equipos.

3.1. Materiales.

3.1.1 Solventes y reactivos.

Todos los solventes utilizados fueron obtenidos desde MERCK y en caso de ser necesario fueron purificados siguiendo procedimientos descritos en la literatura [55, 56]. Los reactivos utilizados fueron obtenidos desde Sigma-Aldrich y fueron purificados según literatura cuando fue requerido.

3.2 Equipamiento.

Todas las síntesis descritas en este trabajo fueron realizadas utilizando línea Schlenk, la que provee atmósfera inerte mediante el uso de N₂ gaseoso y bomba de vacío.

Los análisis de resonancia magnética nuclear de protones y fósforo (¹H-RMN y ³¹P-RMN respectivamente) fueron registrados a temperatura ambiente en un espectrómetro Bruker Avance de 300 MHz perteneciente a la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas de la Universidad de Chile y espectrómetro Bruker Ultrashield 400 MHz perteneciente a la Pontificia Universidad Católica. Los espectros fueron procesados usando el software MestReNova 6.02.

Los análisis elementales fueron realizados en el Servicio de Análisis Químico de la Universidad Autónoma de Barcelona en un equipo Flash EA 2000 CHNS, Thermo Fisher Scientific.

Los análisis de difracción de rayos x se realizaron en el Laboratorio de Análisis de Sólidos L.A.S de la Universidad Andrés Bello en un equipo D8 Discover -Smart Apex II, Difracción de Rayos X para monocristales.

Las reacciones catalíticas fueron realizadas en un equipo 5000 Multi Reactor Parr que cuenta con seis reactores de acero inoxidable de 20 mL de volumen con control digital de presión, temperatura y agitación.

Los resultados catalíticos fueron obtenidos mediante cromatografía gaseosa utilizando un cromatógrafo Perkin Elmer modelo Clarus 580 GC con detector FID, utilizando una columna capilar Elite-5, de dimensiones: 30m x 0.32mm x 1.0µm.

4. Método y discusión.

4.1 Síntesis de ligandos fósforo-nitrógeno.

Todos los ligandos fósforo-nitrógeno fueron sintetizados siguiendo los procedimientos descritos en la literatura y empleando la técnica Schlenk. Todos ellos son derivados de piridina, pirimidina y quinolina, que contienen en su estructura grupos amino-difenilfosfina, metil y etil-difenilfosfina. Los ligandos obtenidos fueron caracterizados por resonancia magnética nuclear de protones y fósforo y análisis elemental. La asignación de los espectros de resonancia magnética nuclear de protones y fósforo para cada uno de los ligandos sintetizados en este trabajo está de acuerdo con lo descrito en la literatura citada para cada uno de ellos.

Las estructuras de los ligandos fósforo-nitrógeno (figura 4) y su metodología de síntesis, se muestran a continuación:

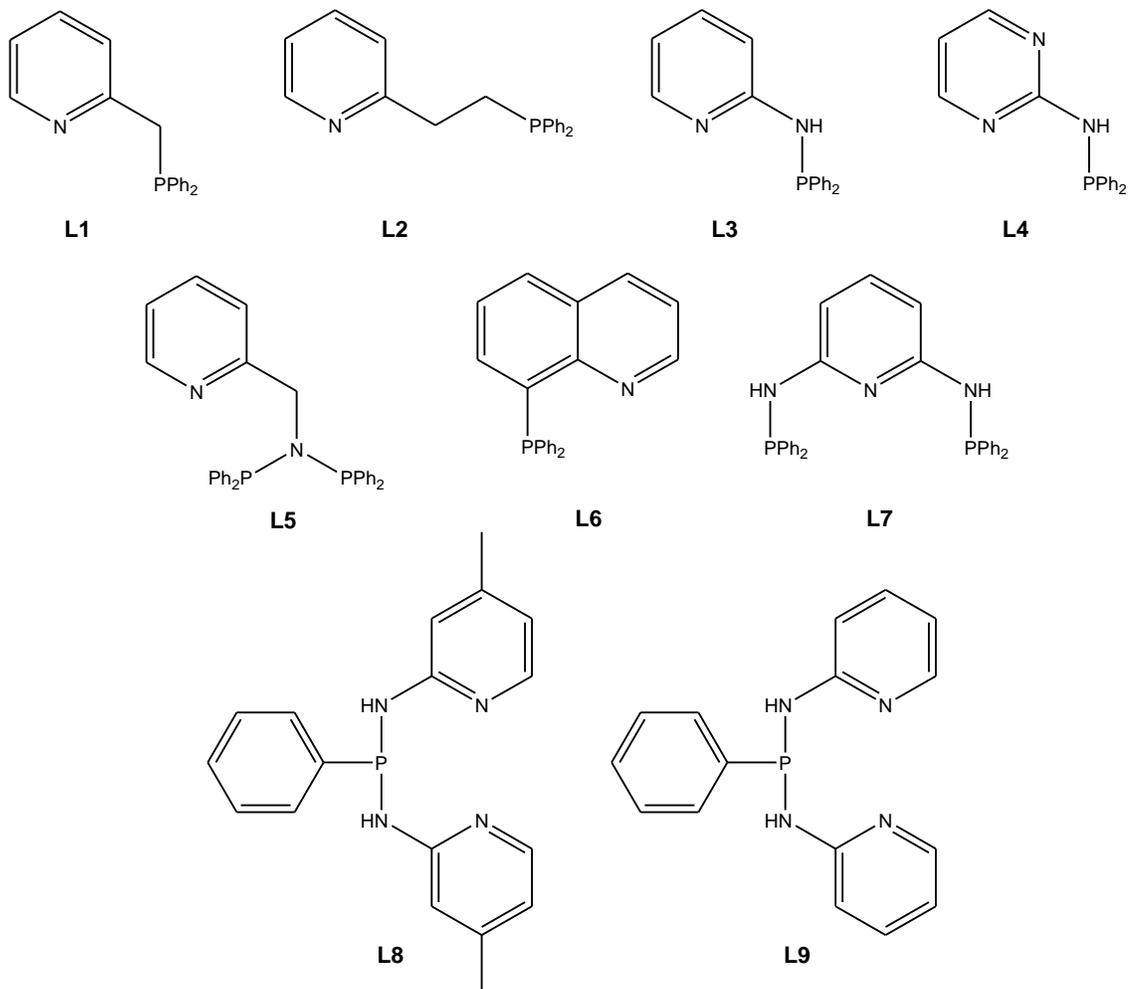


Figura 4: Ligandos fósforo-nitrógeno.

4.1.1. Síntesis del ligando 2-(difenilfosfino)metilpiridina (L1).

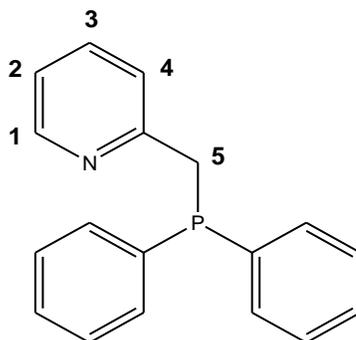
Para la síntesis de este ligando se utilizó el procedimiento descrito por Kermagoret y col. modificado [57].

Síntesis de 2-trimetilsililmetilpiridina.

A una solución de 2-metilpiridina (9,5 mL, 96,00 mmol) en THF (100,0 mL) se le adicionó una solución de n-BuLi (96,00 mmol, 2,5 M) en THF (100,0 mL), lentamente durante un periodo de 40 min a una temperatura de -84°C y posteriormente se dejó reaccionar durante 1 h a la misma temperatura. Como resultado se obtuvo una solución de color rojo. A esta solución se le adicionó lentamente Si(CH₃)₃Cl (cloruro de trimetilsilano) desgasado (16,3 mL, 112,00 mmol) por un periodo de 1 h a -84°C y luego se dejó reaccionar por 12 h a temperatura ambiente obteniéndose el compuesto 2-trimetilsililmetilpiridina. La solución obtenida fue filtrada vía cánula y evaporada a sequedad, procedimiento del cual se obtuvo un aceite amarillo el que fue destilado a presión reducida para obtener el producto puro [57, 58] (masa: 7,62 g, rendimiento: 48%).

Síntesis del ligando 2-(difenilfosfino)metilpiridina (L1).

A una solución de 2-trimetilsililmetilpiridina (2,61 g, 15,79 mmol) en THF (25,0 mL) se le adicionó el aducto $\text{PPh}_2\text{Cl}\cdot\text{BH}_3$ (15,79 mmol) disuelto en THF (5,0 mL) lentamente por un periodo de 30 min a -63°C . Luego de la adición, la solución se dejó reaccionar 1 h a -63°C y luego durante toda la noche a temperatura ambiente. Finalmente, a la solución obtenida se le adicionó 30,0 mL de agua desgasada y el producto se extrajo con dos porciones de 30,0 mL de CH_2Cl_2 . La fase orgánica fue secada con MgSO_4 , luego filtrada y evaporada a sequedad obteniéndose el ligando protegido [59, 60]. Finalmente, se adicionó un exceso de Et_2NH al producto obtenido y se agitó por 14 h. Como resultado se obtuvo el ligando 2-(difenilfosfino)metilpiridina.



$^1\text{H-RMN}$ 300 MHz (CDCl_3): δ 8,42 (d, $J = 4,80$ Hz, H1, 1H), 7,46 – 7,16 (m, PPh_2 y H2, 12H), 7,03 – 6,96 (m, H3, 1H), 6,92 (d, $J = 7,90$ Hz, H4, 1H), 3,58 (s, H5, 2H). **$^{31}\text{P-RMN}$ 121 MHz (CDCl_3):** δ -10,46 (s, PPh_2 , 1P). **Masa:** 2,63 g. **Rendimiento:** 60%. **AE (%)** Calculado: 77,96 C; 5,82 H; 5,05 N. Encontrado: 77,22 C; 5,75 H; 4,90 N.

Hung-Low y col. y Carlson y col. [59, 60] han reportado la síntesis de este ligando mediante la formación de 2-litiometilpiridina *in situ* a partir de 2-metilpiridina y n-BuLi (figura 5). Utilizando esta metodología de síntesis se logra la obtención del ligando, pero con alrededor de un 50% de ligando oxidado como subproducto. Esto se debe a que el ligando 2-(difenilfosfino)metilpiridina se oxida fácilmente en solución. En la figura 6 se muestra el espectro de resonancia magnética nuclear de fósforo para el producto de reacción obtenido mediante la metodología de síntesis anteriormente descrita. En el espectro de fósforo se observan dos señales correspondientes a dos productos: el ligando 2-(difenilfosfino)metilpiridina con un desplazamiento químico de -8,89 ppm y el

óxido del ligando con un desplazamiento químico de 30,80 ppm; en dicho espectro se puede apreciar la proporción de ligando/óxido obtenida. Kermagoret y col. [57] obtuvieron el ligando 2-(difenilfosfino)metilpiridina utilizando como precursor el compuesto 2-trimetilsililmetilpiridina. Este compuesto es fácil de tratar y mucho más manejable que el intermediario 2-litiometilpiridina, ya que al no ser un compuesto litiado tiene menos posibilidades de descomponerse. La 2-trimetilsililmetilpiridina se obtiene a partir de la 2-litiometilpiridina preparada *in situ*, a la cual se adiciona $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$. Este procedimiento es fundamental para obtener el ligando con un alto rendimiento, ya que la reacción directa del carbanión (2-litiometilpiridina) con PPh_2Cl da lugar a subproductos de reacción no deseados. Posteriormente, el compuesto 2-trimetilsililmetilpiridina es tratado con PPh_2Cl para promover la sustitución del grupo $-\text{PPh}_2$ el cual dará origen al ligando 2-(difenilfosfino)metilpiridina. La presencia del grupo $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ facilita la reacción con la PPh_2Cl , ya que este es un grupo fácilmente intercambiable que permite la obtención del ligando y la generación de $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ como subproducto, el cual es muy volátil y por lo tanto, fácil de remover utilizando vacío. Esta metodología de síntesis permite la obtención del ligando con un buen rendimiento (hasta un 70%), el que puede disminuir según la cantidad de pasos de purificación del ligando. La característica común en las metodologías de síntesis antes descritas es que el subproducto más probable para esta reacción es el óxido del ligando 2-(difenilfosfino)metilpiridina.

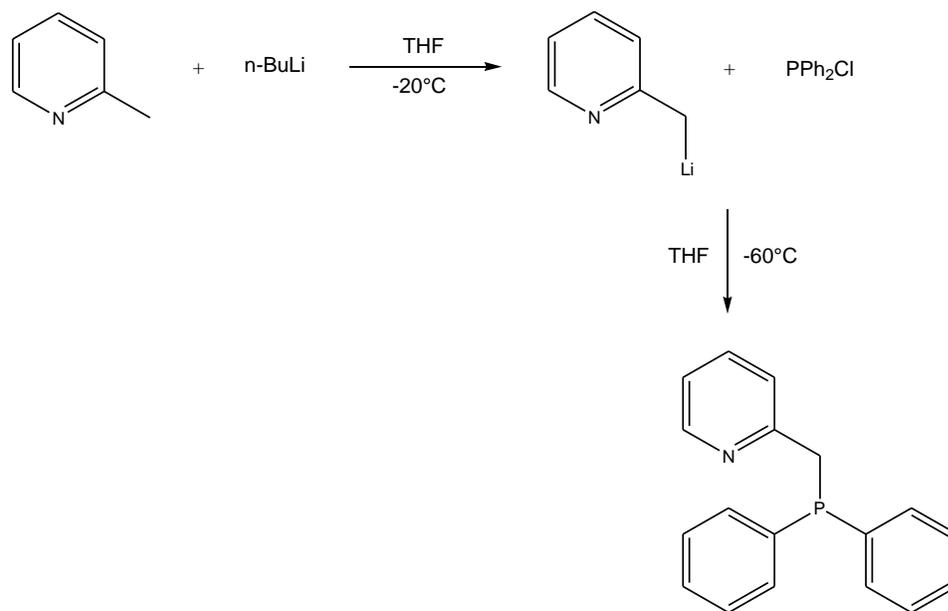


Figura 5: Esquema de reacción para la obtención del ligando 2-(difenilfosfino)metil piridina por Hung-Long y Carlson.

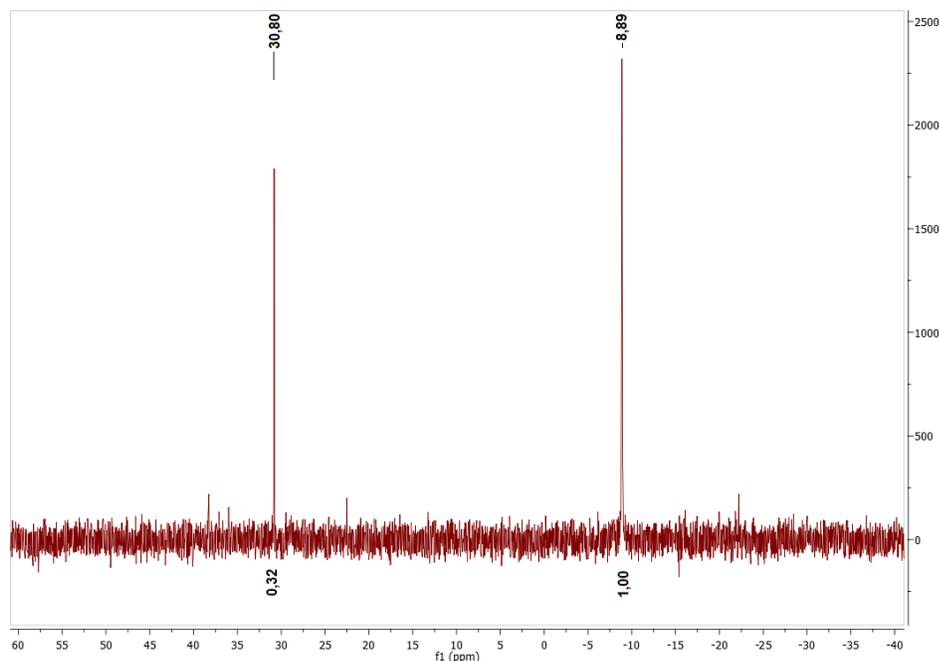


Figura 6: Espectro de resonancia magnética nuclear de fósforo para el ligando 2-(difenilfosfino)metilpiridina y ligando oxidado.

Para solucionar esta problemática se utilizó una metodología de síntesis diferente que busca evitar la oxidación de la PPh_2Cl y del ligando 2-(difenilfosfino)metilpiridina. La nueva metodología de síntesis para este ligando (figura 7) involucra el uso de $n\text{-BuLi}$ para litiar el grupo metil de la 2-picolina y posteriormente sililar esta posición con $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ (siguiendo la metodología de Kermagoret), para obtener el compuesto 2-trimetilsililmetilpiridina [57]. El siguiente paso es la sustitución del grupo $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ por el grupo $-\text{PPh}_2$, para esto se utilizó el aducto $\text{PPh}_2\text{Cl}\cdot\text{BH}_3$ el que fue preparado a partir de una solución de

PPh₂Cl en THF y una solución de THF-BH₃ 1 M [58]. Este aducto presenta la misma reactividad que la PPh₂Cl, por lo tanto, se obtiene el ligando protegido, lo que evita su oxidación. Finalmente, se realiza la desprotección utilizando Et₂NH, la que es capaz de formar un aducto con BH₃. Este aducto es volátil, por lo que es eliminado al vacío. La metodología utilizada permite obtener el ligando 2-(difenilfosfino)metilpiridina libre del óxido del ligando y con un rendimiento del 60%.

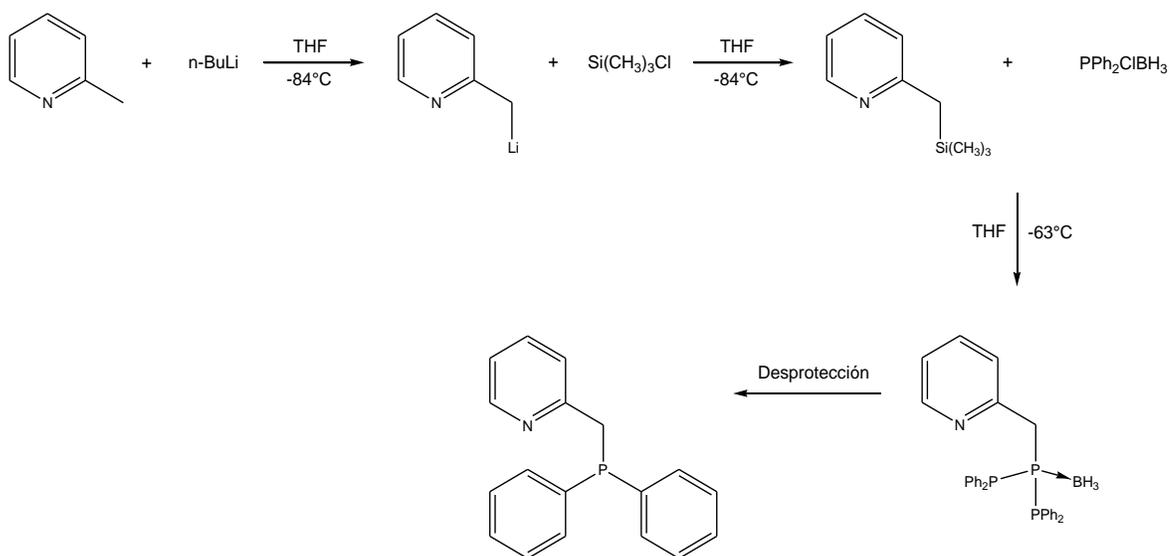


Figura 7: Esquema de síntesis para la obtención del ligando 2-difenilfosfinometilpiridina.

En cuanto a los resultados obtenidos mediante resonancia magnética nuclear de protones para este ligando, podemos apreciar a campo bajo las señales correspondientes a los protones del anillo piridínico. El protón más desprotegido corresponde al protón H1, el que se encuentra adyacente al nitrógeno de la piridina con un desplazamiento químico de 8,42 ppm. El resto de los protones presentan señales entre 7,46 ppm y 7,16 ppm correspondientes a los protones de los grupos fenilos y el protón H2 que se encuentra solapado en esta señal. En 7,03 ppm y 6,92 ppm se encuentran los protones H3 y H4 de la piridina; H3 se registra como un triplete, ya que acopla con el protón H2 y H4 y el protón H4 como un doblete, ya que acopla solo con el protón H3. Por otra parte, los protones del grupo $-CH_2-$ (H5) presentan un desplazamiento químico en 3,58 ppm correspondiente a un singlete que integra para dos protones.

El espectro de fósforo nos muestra una señal correspondiente al átomo de fósforo contenido en el grupo PPh_2 con un desplazamiento de -10,46 ppm, valor que está de acuerdo con lo esperado para una fosfina que presenta un enlace C-P.

4.1.2. Síntesis del ligando 2-(2-(difenilfosfino))etilpiridina (L2).

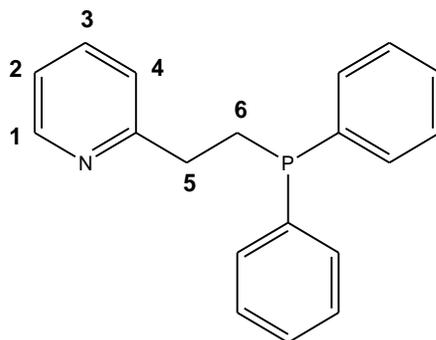
Síntesis de difenilfosfina.

A una solución de PPh_3 (25,00 g, 95,00 mmol) en THF (200,0 mL), se agregó litio metálico (1,50 g, 215,00 mmol) y se agitó por 5 h. Luego, a la solución formada se le adicionó 75,0 mL de agua en un baño de hielo a 0°C (los 25,0 mL iniciales se adicionaron lentamente). Posteriormente se adicionó 100,0 mL de Et_2O y la solución se agitó vigorosamente. La fase orgánica fue extraída y lavada con una solución de HCl 1,0 M (100 mL) y con H_2O (dos porciones de 50 mL). La solución fue secada utilizando Na_2SO_4 anhidro, filtrada y luego evaporada a sequedad. Como resultado se obtuvo un aceite transparente amarillo el cual fue destilado al vacío para obtener el producto de reacción como un líquido incoloro (masa: 18,00 g, rendimiento: 48%) [61].

Síntesis del ligando 2-(2-(difenilfosfino))etilpiridina (L2).

Para la síntesis de este ligando se utilizó el procedimiento descrito por Toto y col. [62].

En un tubo Schlenk se adicionó 2-vinilpiridina (8,50 g, 81,00 mmol) previamente destilada a presión reducida, ácido acético glacial (0,70 mL, 12,00 mmol) y difenilfosfina (13,00 g, 70,00 mmol). La mezcla fue agitada a 150°C por 8 h. Posteriormente, se dejó enfriar hasta temperatura ambiente, se adicionó MeOH (20,0 mL) y la solución se llevó a pH 10 mediante la adición de K₂CO₃. La solución obtenida fue filtrada en celita y evaporada a sequedad obteniéndose un sólido, el cual fue lavado con H₂O (dos porciones de 20,0 mL) y con MeOH (dos porciones de 20,0 mL) [61, 62].



$^1\text{H-RMN}$ 300 MHz (CDCl_3): δ 8,53 (d, $J = 5,00$ Hz, H1, 1H), 7,63 (t, $J = 7,50$ Hz, H3, 1H), 7,28-7,15 (m, H2, H4 y PPh_2 , 12H), 2,95 (m, H6, 2H), 2,53 (m, H5, 2H).
 $^{31}\text{P-RMN}$ 121 MHz (CDCl_3): -14,33 (s, PPh_2 , 1P). **Masa:** 10,00 g. **Rendimiento:** 45%. **AE (%)** Calculado: 78,33 C; 6,23 H; 4,81 N. Encontrado: 76,53 C; 6,18 H; 4,31 N.

Kenebel y col. [63] reportaron la síntesis de este ligando mediante el uso de 2-(2-cloroetil)piridina hidrocloreuro obtenido a partir de 2-(2-hidroxietil)piridina y SOCl_2 . Este precursor debe ser neutralizado con Na_2CO_3 con la finalidad de obtener 2-(2-cloroetil)piridina, la que posteriormente fue tratada con KPPH_2 para obtener como producto el ligando 2-(2-(difenilfosfino))etilpiridina. Esta síntesis contempla una cantidad considerable de pasos, los que dificultan la realización de la síntesis y que claramente influyen en el rendimiento de la reacción. El uso de SOCl_2 es fundamental en esta reacción, ya que este es utilizado generalmente para convertir ácidos carboxílicos y alcoholes en acil cloruros y alquil cloruros respectivamente. Además, el SOCl_2 requiere de cuidado, ya que este es un

compuesto tóxico, corrosivo y lacrimógeno. Una metodología más sencilla la plantean Casares y col. y Toto y col. [62, 64] los que siguen una metodología de síntesis similar mediante el uso de 2-vinilpiridina y HPPH_2 , pero que difiere en el uso de KButO (medio básico) o CH_3COOH (medio ácido) respectivamente. La finalidad de estos dos reactivos es promover la inserción del grupo $-\text{PPh}_2$ en el grupo vinilo de la 2-vinilpiridina. En estos dos casos la metodología de síntesis es simple, ya que los reactivos se colocan en un balón provisto de un refrigerante y se deja reflujar por unas horas.

En este trabajo de tesis, se obtuvo el ligando 2-(2-(difenilfosfino))etilpiridina mediante la metodología propuesta por Toto y col, ya que esta requiere de reactivos de fácil obtención (ej. CH_3COOH) y en ausencia de disolvente (todos los componentes de la reacción son líquidos). La segunda parte de la síntesis involucra una etapa de neutralización del ácido con K_2CO_3 para posteriormente filtrar la solución obtenida en celita y bajo atmosfera inerte. Finalmente, la precipitación del compuesto requiere de unas horas para obtener un polvo fino el que tiende a aglomerarse.

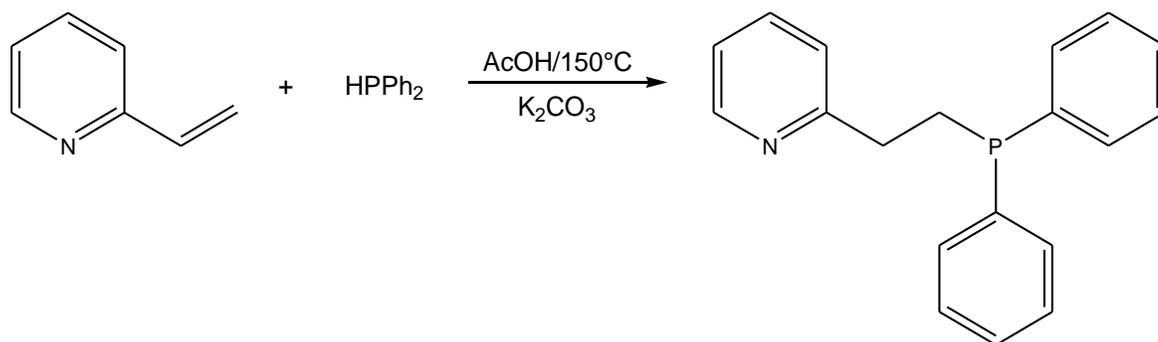


Figura 8: Esquema de síntesis para la obtención del ligando 2-(2-(difenilfosfino))etilpiridina.

Los análisis de resonancia magnética nuclear de protones para el ligando 2-(2-(difenilfosfino))etilpiridina nos muestra a campo bajo las señales correspondientes a los protones piridínicos. El protón H1 registra un desplazamiento químico de 8,53 ppm ya que es el protón más cercano al nitrógeno de la piridina, el que se muestra como un doblete que integra para un protón debido a su acoplamiento con el protón H2. Luego en 7,63 ppm se observa la señal correspondiente al protón H3 que corresponde a un triplete, debido a que acopla con los protones H2 y H4. Los protones H2 y H4 de la piridina se encuentran solapados con las señales correspondientes a los protones de los grupos fenilos del sustituyente -PPh₂ con señales entre los 7,28 ppm y 7,15 ppm. Finalmente, a campo más alto se encuentran las señales de los dos grupos -CH₂-

. El grupo $-CH_2-$ unido al anillo piridínico (H5) muestra un desplazamiento químico de 2,95 ppm y el grupo $-CH_2-$ unido al grupo PPh_2 (H6) registra un desplazamiento químico de 2,53 ppm. Ambas señales se registran como multipletes que integran para dos protones, por el acoplamiento con los protones H5 y H6.

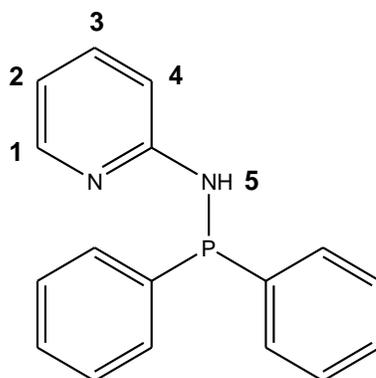
El espectro de resonancia magnética nuclear de fósforo registra una señal con un desplazamiento químico de -14,33 ppm, correspondientes al átomo de fósforo contenido en el grupo $-PPh_2$. Este desplazamiento químico está de acuerdo con lo esperado para un ligando que presenta un enlace C-P.

4.1.3. Síntesis del ligando *N*-(difenilfosfino)-2-aminopiridina (L3).

Para la síntesis de los ligandos L3 y L4 se utilizó el procedimiento descrito por Aguirre y col. modificado [65].

A una solución de 2-aminopiridina (3,00 g, 31,87 mmol) en THF (35,0 mL) se le adicionó Et_3N (4,44 mL, 31,87 mmol). Luego se adicionó PPh_2Cl (5,90 mL,

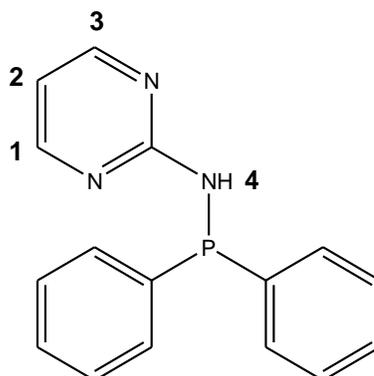
31,87 mmol) a una temperatura de 0°C, lentamente durante un periodo de 2 h. La solución obtenida fue filtrada vía cánula con la finalidad de separarla del precipitado blanco formado en la reacción correspondiente a Et₃NHCl. Posteriormente la solución fue evaporada a sequedad obteniéndose una pasta amarilla. Finalmente, el compuesto fue precipitado y lavado con Et₂OH desgasado (10,0 mL) y luego con Et₂O (dos porciones de 10,0 mL). Como resultado se obtuvo un polvo blanco [65].



¹H-RMN 300 MHz (CDCl₃): δ 8,09 (d, *J* = 8,30 Hz, H1, 1H), 7,50-7,30 (m, PPh₂ y H3, 11H), 7,04 (d, *J* = 6,95 Hz, H4, 1H), 6,72 (td, *J* = 6,65 Hz, H2, 1H), 5,43 (s, *J* = 8,00 Hz, H5, 1H). **³¹P-RMN 121 MHz (CDCl₃):** δ 25,98 (s, PPh₂, 1P). **Masa:** 4,00 g. **Rendimiento:** 50%. **AE (%)** Calculado: 73,37 C; 5,43 H; 10,07 N. Encontrado: 73,33 C; 5,43 H; 10,03 N.

4.1.4. Síntesis del ligando *N*-(difenilfosfino)-2-aminopirimidina (L4).

A una solución de 2-aminopirimidina (1,50 g, 15,77 mmol) en THF (25,0 mL) se le adicionó Et₃N (2,2 mL, 15,77 mmol). Luego, a una temperatura de 0°C se adicionó PPh₂Cl (2,8 mL, 15,77 mmol) lentamente por un periodo de 2 h. La solución obtenida fue filtrada vía cánula con la finalidad de separarla del precipitado blanco formado en la reacción, correspondiente a Et₃NHCl. Posteriormente la solución fue evaporada a sequedad obteniéndose un aceite anaranjado. Finalmente, el compuesto fue precipitado y lavado con EtOH desgasado (10,0 mL) y con Et₂O (dos porciones de 10,0 mL). Como resultado se obtuvo un polvo de color blanco [65].



$^1\text{H-RMN}$ 300 MHz (CDCl_3): δ 8,16 (m, $J = 8,17$ Hz, H1 y H3, 2H), 7,50-7,20 (m, PPh_2 , 10H), 6,56 (t, $J = 6,56$ Hz, H2, 1H), 6,13 (s, H4, 1H). **$^{31}\text{P-RMN}$ 121 MHz (CDCl_3):** δ 25,83 (s, PPh_2 , 1P). **Masa:** 2,00 g. **Rendimiento:** 45%. **AE (%)**
 Calculado: 68,81 C; 5,05 H; 15,05 N. Encontrado: 68,98 C; 5,09 H; 14,09 N.

Ligandos *N*-(difenilfosfino)-2-aminopiridina y *N*-(difenilfosfino)-2-aminopirimidina.

La síntesis de estos dos ligandos fue realizada según lo descrito por Aguirre y col. y por Abarca y Aranda [39, 65, 66]. Para estos dos ligandos la metodología de síntesis requiere el uso de Et_3N como base. La función de la base es extraer un protón del grupo amina para permitir la sustitución del grupo $-\text{PPh}_2$. La síntesis de ambos ligandos involucra una adición lenta de la PPh_2Cl sobre una solución del precursor y Et_3N en THF seco a 0°C . Una vez terminada la adición, la solución

se deja reaccionar toda la noche a temperatura ambiente (a diferencia de las 6 h mencionadas en literatura) para permitir una reacción completa del sustrato y evitar la formación de productos secundarios. Posteriormente la solución es filtrada y es secada al vacío para obtener un aceite anaranjado del cual se obtiene el ligando por precipitación con EtOH según lo descrito por Sutil y col. [67]. Esta metodología permite eliminar los restos de óxido del ligando producidos en la reacción, mejorando el grado de pureza del producto. Finalmente, el ligando obtenido es lavado con Et₂O y secado al vacío.

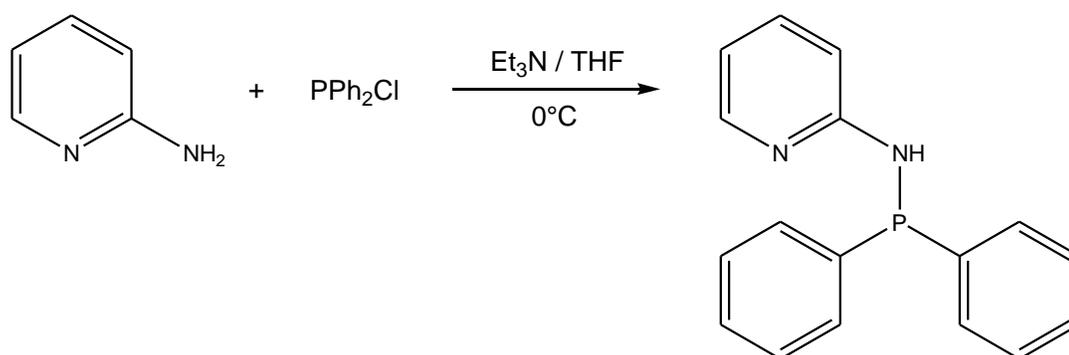


Figura 9: Esquema de síntesis para la obtención del ligando *N*-(difenilfosfino)-2-aminopiridina.

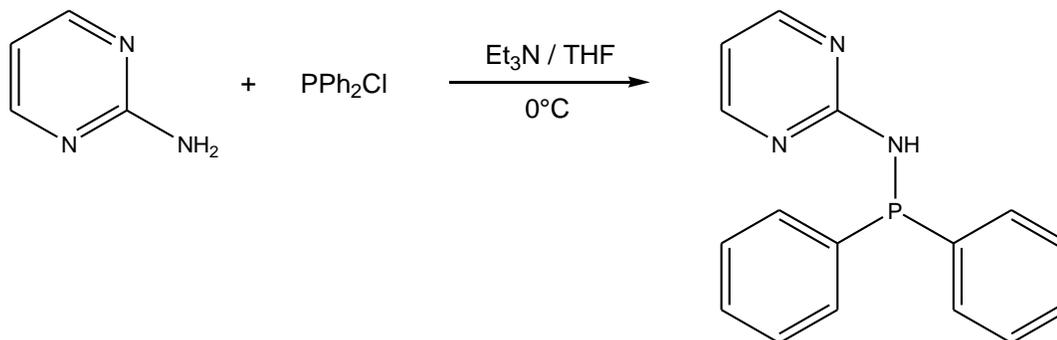


Figura 10: Esquema de síntesis para la obtención del ligando *N*-(difenilfosfino)-2-aminopiridina.

El espectro de resonancia magnética nuclear de protones para el ligando *N*-(difenilfosfino)-2-aminopiridina nos muestra con un desplazamiento químico de 8,09 ppm el protón H1, el que se encuentra adyacente al nitrógeno de la piridina y que se registra en el espectro como un doblete poco definido. Los protones H4 y H2 se encuentran a campo más alto, con desplazamientos químicos del orden de los 7,04 ppm y 6,72 ppm respectivamente. El protón H4 se muestra en el espectro como un doblete que integra para un protón producto del acoplamiento con el protón H3, mientras que el protón H2 se muestra en el espectro como un triplete que integra para un protón producto de su acoplamiento con los protones H1 y H3. En la zona aromática se registra una señal correspondiente al protón H3 solapado con los protones de los fenilos los cuales presentan

desplazamientos químicos entre los 7,50 ppm y 7,30 ppm, mientras que el protón H5 de la amina se registra con un desplazamiento químico de 5,43 ppm.

El espectro de resonancia magnética nuclear de fósforo nos muestra una señal a los 25,98 ppm correspondiente al único átomo de fósforo de la molécula. A diferencia de los ligandos L1 y L2, en los cuales se observan desplazamientos químicos del orden de los -10,00 ppm característicos para ligandos que presentan enlaces C-P, los ligandos L3 y L4 muestran desplazamientos químicos del orden de los 25 ppm, debido al enlace N-P. Esto se debe a que el átomo de nitrógeno desplaza la señal del fósforo en el espectro, debido a su electronegatividad.

Para el ligando *N*-(difenilfosfino)-2-aminopirimidina encontramos las señales correspondientes a los tres protones del grupo pirimidina. Primeramente, los protones H1 y H3 registran un desplazamiento químico de 8,16 ppm los que corresponden a dos señales solapadas. Por otra parte, el protón H2 registra un desplazamiento químico de 6,56 ppm y se presenta como un triplete que integra para un protón, debido a que acopla con los protones H1 y H3. El protón H4 del grupo amina registra un desplazamiento de 6,13 ppm y se muestra en el espectro como un singlete poco definido. El resto de los protones corresponden a los dos

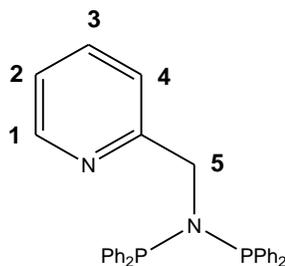
fenilos del grupo PPh_2 , los que se encuentran en la zona aromática con desplazamientos entre 7,50 ppm y 7,20 ppm.

El espectro de fósforo nos muestra una señal en 25,83 ppm correspondiente al único fósforo de la molécula. Este desplazamiento es similar al obtenido para el ligando *N*-(difenilfosfino)-2-aminopiridina, ya que este es característico de las fosfinas que presentan un enlace N-P.

4.1.5. Síntesis del ligando *N,N*-bis(difenilfosfino)(piridin-2-il)metanamina (L5).

Para la síntesis de este ligando se utilizó la metodología descrita por Song y col. y Suttill y col. modificado según la siguiente metodología [67, 68].

A una solución de 2-aminometilpiridina (1,50 g: 13,87 mmol) en THF (20,0 mL) se adicionó Et₃N (3,85 mL, 27,74 mmol). Luego se adicionó dos equivalentes de PPhCl₂ (5,0 mL, 27,74 mmol) a una temperatura de 0°C, lentamente durante un periodo de 2 h. Una vez completada la adición, se obtuvo una solución de color marrón, la cual fue calentada a reflujo durante un periodo de 2 h y posteriormente se dejó enfriar a temperatura ambiente. La solución obtenida fue filtrada vía cánula con la finalidad de separarla del precipitado blanco formado en la reacción correspondiente a Et₃NHCl. Luego, la solución fue evaporada a sequedad obteniéndose un aceite amarillo, el cual fue tratado con una mezcla CHCl₃ / Et₂O y lavado con Et₂O desgasado (tres porciones de 10,0 mL). Como resultado se obtuvo un polvo de color blanco [67, 69].



¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃): δ 8,41 (d, *J* = 4,80 Hz, H1, 1H), 7,44 – 7,23 (m, H3, PPh₂, 21H), 6,99 (dd, *J* = 6,80; 5,2 Hz, H2, 1H), 6,68 (d, *J* = 7,90 Hz, H4, 1H), 4,69 (t, *J* = 10,70 Hz, H5, 2H). **³¹P-RMN 121 MHz (CDCl₃):** δ 62,58 (s, PPh₂, 1P).

Masa: 4,60 g. **Rendimiento:** 70%. **AE (%)** Calculado: 75,78 C; 5,30 H; 5,89 N. Encontrado: 75,49 C; 5,55 H; 5,76 N.

A diferencia de los ligandos L3 y L4 que se obtuvieron mediante una metodología de síntesis similar, el ligando *N,N*-bis(difenilfosfino)(piridin-2-il)metanamina (L5) fue sintetizado según el procedimiento descrito por Song y col. y Suttill y col. [67, 68] donde se requiere el uso de dos equivalentes de Et₃N. Sin embargo, se realizaron modificaciones puesto que esta metodología requiere de un periodo de reacción de 20 horas. Wang y col. [70] describen esta síntesis de forma similar, pero con un tiempo de reacción de 18 horas. Por otra parte, Biricik y col. [71] logran la obtención de este ligando en tiempos más cortos (3 h),

sin embargo y al igual que Wang y col. utilizan agua para lograr la precipitación del ligando. Este tipo de procedimiento es perjudicial para la síntesis del ligando, debido a que este tipo de tratamientos disminuye el rendimiento de la reacción, ya que se corre el riesgo de descomponer una porción del compuesto. Como alternativa a estas metodologías que involucran tiempos largos de reacción y tratamientos que promueven la oxidación del ligando, se realizó la síntesis de este ligando refluendo la solución de reacción por un periodo de 2 horas. Este tratamiento permite la disustitución del nitrógeno amínico con el grupo $-PPh_2$, ya que desplaza la reacción a la obtención del ligando, logrando una menor cantidad de productos secundarios y utilizándose un menor tiempo de reacción. La recristalización del compuesto se realizó utilizando $CHCl_3$ y Et_2O en lugar de agua y se mantuvo atmósfera inerte durante todo el proceso. Esto es importante, ya que este compuesto se oxida fácilmente en solución.

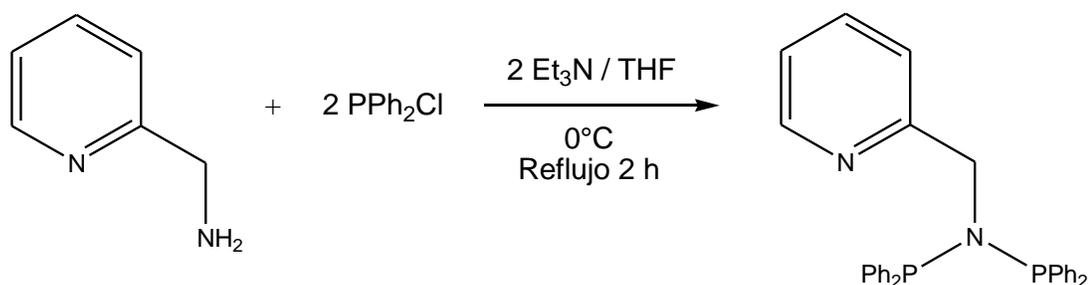


Figura 11: Esquema de síntesis para la obtención del ligando *N,N*-bis(difenilfosfino)(piridin-2-il)metanamina.

Los resultados de resonancia magnética nuclear de protones nos muestran las señales características para los ligandos sintetizados a partir de piridina. Las señales registradas a 8,41 ppm, 6,99 ppm, 6,68 ppm y 4,69 ppm correspondientes a los protones H1, H2, H4 y H5 respectivamente. El protón H1 se registra en el espectro como un doblete debido a que acopla con el protón H2. El protón H2 se muestra como doblete de dobletes producto del acoplamiento con los protones H1 y H3. El protón H4 se observa en el espectro como un doblete, ya que acopla con el protón H3. Los protones H5 se muestran como un triplete que integra para dos protones producto de que ambas señales se solapan. Por otra parte, en 7,44 ppm y 7,23 ppm se encuentra el protón H3 solapado con los protones de los grupos fenilos. La sustitución de los dos grupos $-PPh_2$ se confirma por la ausencia de los protones del grupo amino, lo que permite afirmar que se ha logrado una disustitución exitosa y que el ligando ha sido obtenido con un buen grado de pureza.

El espectro de fósforo muestra una señal a 62,58 ppm, confirmando la pureza del ligando. Se debe notar que el desplazamiento químico para el átomo de fósforo es mucho mayor que para los demás ligandos. Esto se debe a que en este caso se está ante un ligando que presenta una disustitución sobre el grupo amino (amina terciaria).

4.1.6. Síntesis del ligando 8-(difenilfosfino)quinolina (L6).

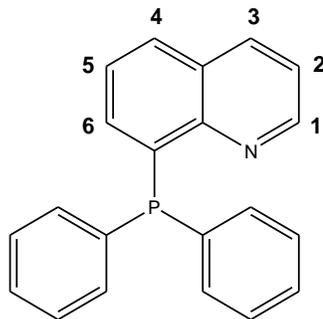
Este ligando fue obtenido según la metodología de síntesis descrita por Jiménez en su tesis doctoral [61].

Síntesis de difenilfosfuro de litio.

A THF seco (8 mL) se le adicionó litio metálico (previamente activado) (0,50 g, 72,00 mmol). Esta preparación se llevó a 0°C y se adicionó lentamente una solución de PPh₂Cl (3,4 mL, 18,00 mmol) en THF (6,0 mL). Luego de la adición, la solución se dejó reaccionar por 3 h a temperatura ambiente. Finalmente, se obtuvo una solución de color rojo intenso que corresponde al difenilfosfuro de litio [72].

Síntesis del ligando 8-(difenilfosfino)quinolina (L6).

A una solución de 8-cloroquinolina (1,3 mL, 5,31 mmol) en THF (12,0 mL), se le adicionó gota a gota la solución de difenilfosfuro de litio previamente preparada (5,3 mL, 5,31 mmol) a una temperatura de -78°C . Luego, la solución obtenida se llevó a temperatura ambiente y se dejó reaccionar por 2 h. Posteriormente, se refluxó por 12 h. Finalmente, el disolvente fue removido al vacío y al crudo obtenido se adicionó una mezcla de $\text{Et}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ (5:1). La suspensión resultante fue filtrada vía cánula y el sólido obtenido fue lavado con la misma mezcla ($\text{Et}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$). Como resultado se obtuvo un polvo de color blanco [61, 72].



^1H -RMN 300 MHz (CDCl_3): δ 8,90 (s, H1, 1H), 8,20 (d, $J = 7,30$ Hz, H3, 1H), 7,85 (d, $J = 7,70$ Hz, H4, 1H), 7,49 - 7,29 (m, PPh_2 , H2 y H5, 12H), 7,14 (s, H6, 1H).
 ^{31}P -RMN 121 MHz (CDCl_3): δ -15,13 (s, PPh_2 , 1P). **Masa:** 1,00 g. **Rendimiento:**

57%. **AE (%)** Calculado: 72,95 C; 5,28 H; 8,80 N. Encontrado: 72,54 C; 5,26 H; 8,70 N.

Según lo descrito por Jiménez [61], el ligando 8-(difenilfosfino)quinolina se obtiene por una sustitución nucleofílica aromática al reaccionar 8-cloroquinolina y PPh_2Li . Para esta reacción el control de la temperatura, utilizar disolventes secos y mantener la reacción en atmosfera inerte es importante, ya que estas condiciones evitan la oxidación del ligando. Para llevar a cabo esta reacción se sintetizó previamente PPh_2Li según el procedimiento descrito por Schmitt y col. [72] con la finalidad de utilizar en la reacción el compuesto recién preparado. Esto se debe a que este compuesto se puede encontrar comercialmente, sin embargo, se descompone fácilmente causando que la concentración varíe, lo que dificulta el control estequiométrico de la reacción obteniéndose productos no deseados.

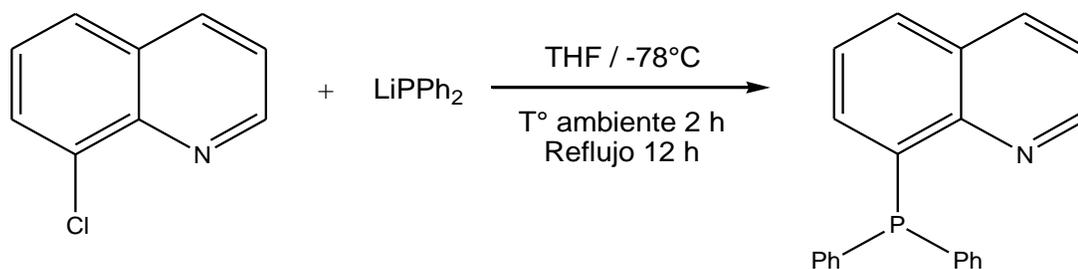


Figura 12: Esquema de síntesis para la obtención del ligando 8-(difenilfosfino)quinolina.

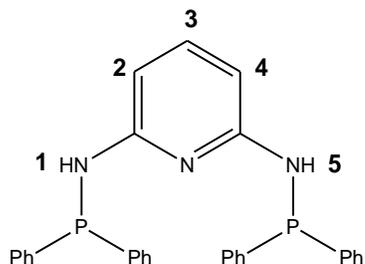
En el espectro de resonancia magnética nuclear de protones para el ligando 8-(difenilfosfino)quinolina, se observan los protones de la quinolina con desplazamientos químicos de 8,90 ppm para el protón H1 cuyo desplazamiento a campo alto se debe a su cercanía con el nitrógeno de la quinolina. En 8,20 ppm y 7,85 ppm se registran los protones H3 y H4 cuya multiplicidad corresponde a un doblete para cada protón producto de su interacción con los protones adyacentes a cada uno de ellos. En 7,14 ppm se registra la señal del protón H6 como un singlete poco resuelto. Los protones H2 y H5 se encuentran solapados con los protones de los grupos fenilos los cuales se encuentran entre los 7,49 ppm - 7,29 ppm.

En el espectro de resonancia magnética nuclear de fósforo, se puede apreciar una señal con desplazamiento químico negativo a -15,13 ppm, característico de una fosfina que presenta un enlace C-P.

4.1.7. Síntesis del ligando N^2,N^6 -bis(difenilfosfino)piridina-2,6-diamina (L7).

Este ligando fue obtenido según la metodología de síntesis descrita por Arce y col. [73]

A una solución de 2,6-diaminopiridina (1,50 g, 13,70 mmol) en THF (35,0 mL) se le adicionó Et_3N (4,9 mL, 27,40 mmol). Luego se agregó dos equivalentes de PPh_2Cl (4,8 mL, 34,30 mmol) a una temperatura de 0°C lentamente durante un periodo de 3 h y se dejó reaccionar toda la noche. La solución obtenida fue filtrada vía cánula con la finalidad de separarla del precipitado blanco formado en la reacción, correspondiente a Et_3NHCl . Posteriormente la solución fue evaporada a sequedad obteniéndose un aceite café. Finalmente, el compuesto fue precipitado y lavado reiteradas veces con Et_2O desgasado (porciones de 10,0 mL). Como resultado se obtuvo un polvo de color blanco [73, 74].



¹H-RMN 300 MHz (CDCl₃): δ 7,38 - 7,27 (m, PPh₂ y H₃, 21H), 6,41 (d, *J* = 7,8 Hz, H₂ y H₄, 2H), 5,00 (d, *J* = 8,3 Hz, H₁ y H₅, 2H). **³¹P-RMN 121 MHz (CDCl₃):** δ 25,90 (s, PPh₂, 2P) **Masa:** 4,0 g. **Rendimiento:** 60%. **AE (%)** Calculado: 72,95 C; 5,28 H; 8,80 N. Encontrado: 72,54 C; 5,26 H; 8,70 N.

Este ligando fue obtenido siguiendo la metodología descrita por Arce y col. [73]. La reacción se llevó a cabo mediante el uso de Et₃N para permitir la incorporación del grupo -PPh₂ en el grupo amino. Para lograr esta reacción es necesario cuidar la proporción de base empleada (2,6-diaminopiridina/ Et₃N, 1:2). Resulta ventajoso el hecho de que es más simple la sustitución del primer protón de la amina. Esto permite que la obtención del ligando pueda realizarse sin la necesidad de calentamiento. Kumar y col. [75] obtuvieron este ligando utilizando reflujo por tiempos prolongados, sin embargo, este factor podría promover la disustitución sobre el grupo amino generando productos secundarios. Es por este motivo, que en lugar de realizar la reacción a reflujo se realizó a tiempos largos.

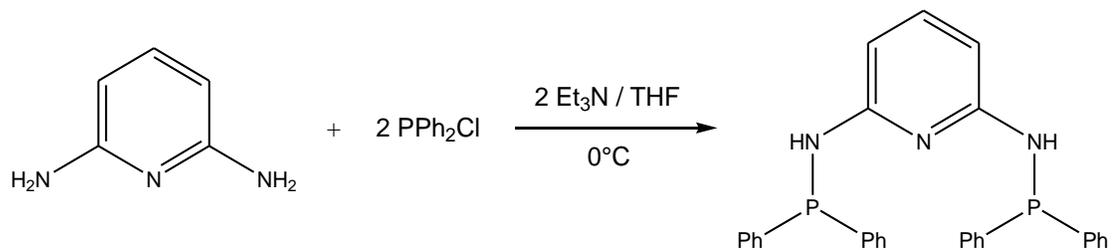


Figura 13: Esquema de síntesis para la obtención del ligando N^{β},N^{β} -bis(difenilfosfino)piridina-2,6-diamina.

El ligando N^{β},N^{β} -bis(difenilfosfino)piridina-2,6-diamina presenta una estructura simétrica, por lo tanto, en su espectro de resonancia magnética nuclear de protones se observa que la señal registrada con un desplazamiento químico de 6,41 ppm corresponden a los protones H2 y H4, mientras que la señal con desplazamiento químico de 5,00 ppm corresponde a los protones H1 y H5. Por otra parte, la señal registrada entre 7,27 ppm y 7,40 ppm contiene los protones correspondientes a los fenilos del grupo $-PPh_2$ en la que se encuentra solapada la señal correspondiente al protón H3.

En el espectro de resonancia magnética nuclear de fósforo se registra un singlete a 25,90 ppm, correspondiente a los dos átomos de fósforo contenidos en el ligando. El valor de este desplazamiento es característico para ligandos que

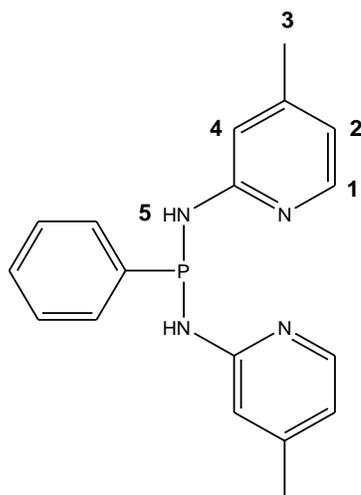
presentan un enlace N-P, como en el caso de lo informado para los ligandos L3 y L4.

4.1.8. Síntesis del ligando *N,N'*-bis(4-metilpiridin-2-il)-1-fenildiaminofosfina (L8).

Tanto el ligando L8 y L9 fueron obtenidos según la metodología de síntesis descrita por Moya y col. modificado [76].

A una solución de 2-amino-4-metilpiridina (4,00 g, 36,70 mmol) en THF (80,0 mL), se adicionó Et₃N (11,2 mL, 146,80 mmol). Seguidamente, la solución resultante se llevó a 0°C y se adicionó lentamente PPhCl₂ (2,5 mL, 18,40 mmol). Una vez terminada la adición la solución obtenida se llevó a temperatura ambiente y se dejó reaccionar por 48 h. La solución resultante fue filtrada vía cánula para separarla del sólido formado correspondiente a Et₃NHCl y evaporada a sequedad, obteniéndose un aceite amarillo. Posteriormente se adicionó tolueno hasta lograr la precipitación del compuesto, el cual, finalmente fue lavado con

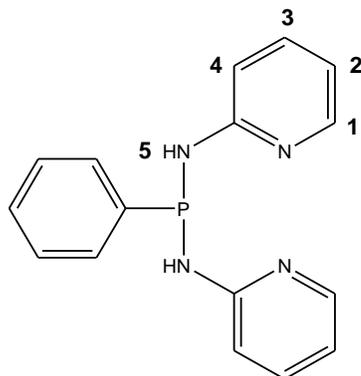
EtOH desgasado (tres porciones). Como resultado se obtuvo un sólido de color blanco correspondiente al ligando [76].



$^1\text{H-RMN}$ 300 MHz (CDCl_3): δ 7,93 (d; $J = 7,86$ Hz, H1, 2H), 7,66-7,34 (m, PPh, 5H), 6,79 (s, H2, 2H), 6,54 (d; $J = 6,47$ Hz, H4, 2H), 6,05 (s, H5, 2H), 2,23 (s, H3, 6H). **$^{31}\text{P-RMN}$ 121 MHz (CDCl_3):** 44,26 (s, PPh, 1P). **Masa:** 2,00 g. **Rendimiento:** 41%.

4.1.9. Síntesis del ligando 1-fenil-*N,N'*-di(piridin-2-il)diaminofosfina (L9).

A una solución de 2-aminopiridina (4,00 g, 42,50 mmol) en THF (80,0 mL), se le adicionó Et₃N (13,0 mL, 170,00 mmol). Seguidamente, la solución resultante se llevó a 0°C y se adicionó lentamente PPhCl₂ (2,9 mL, 21,25 mmol). Una vez terminada la adición la solución obtenida se llevó a temperatura ambiente y se dejó reaccionar por 48 h. La solución resultante fue filtrada vía cánula para separarla del sólido formado correspondiente a Et₃NHCl y evaporada a sequedad obteniéndose un aceite amarillo. Posteriormente, se adicionó tolueno hasta lograr la precipitación del compuesto, el cual, posteriormente fue lavado con EtOH desgasado (tres porciones). Como resultado se obtuvo un sólido de color blanco correspondiente al ligando [76].



^1H -RMN 300 MHz (CDCl_3): δ 8,09 (d, $J = 5,00$ Hz, H1, 2H), 7,64 (m, H2, 2H), 7,47-7,35 (m, PPh, 5H), 6,96 (d, H3, 2H), 6,71 (t, H4, 2H), 6,06 (d, H5, 2H). **^{31}P -RMN 121 MHz (CDCl_3):** 44,35 (s, PPh, 1P). **Masa:** 1,70 g. **Rendimiento:** 32%.

Ligandos *N,N'*-bis(4-metilpiridin-2-il)-1-fenildiaminofosfina y 1-fenil-*N,N'*-di(piridin-2-il)diaminofosfina.

El procedimiento para la obtención de estos dos ligandos ha sido descrito por Moya y col. [76] y es similar al utilizado en la obtención de los ligandos L3 y L4. La principal diferencia radica en el uso de PPhCl_2 en lugar de PPh_2Cl y en el tiempo de reacción. Este último punto es de interés, ya que a menores tiempos de reacción se obtiene una mezcla de productos entre ligandos bidentados y tridentados (con uno o dos fragmentos piridínicos). En este caso el compuesto

fue obtenido por precipitación con tolueno en lugar de una mezcla $\text{CHCl}_3/\text{Et}_2\text{O}$, de esta forma se logra una precipitación inmediata del compuesto. Una vez obtenido el ligando sólido, este es lavado con EtOH.

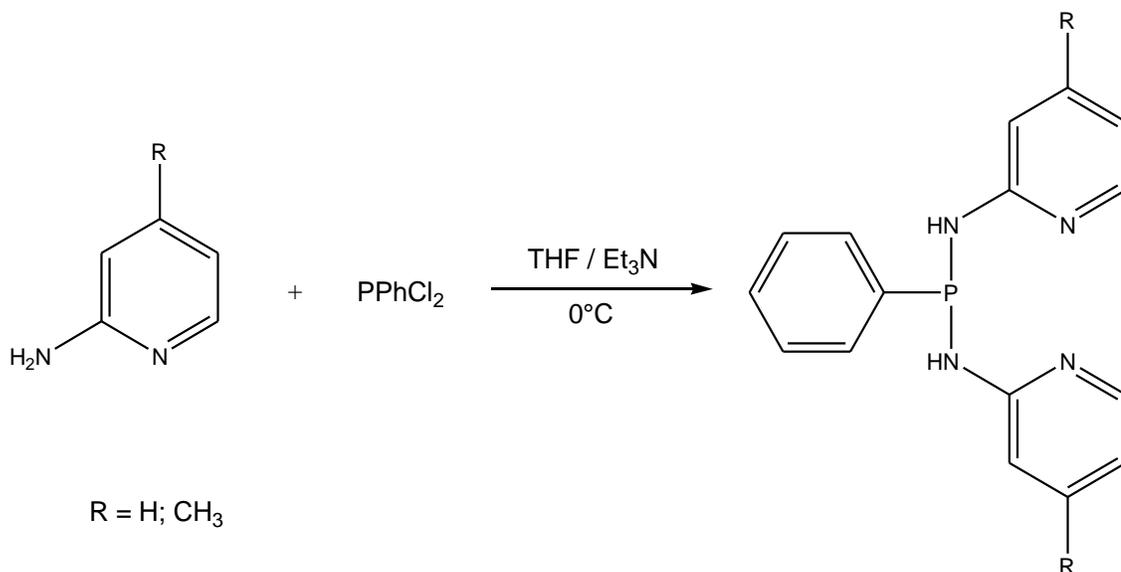


Figura 14: Esquema de síntesis para la obtención de los ligandos *N,N'*-bis(4-metilpiridin-2-il)-1-fenildiaminofosfina y 1-fenil-*N,N'*-di(piridin-2-il)diaminofosfina.

Los análisis de resonancia magnética nuclear de protones y fósforo concuerdan con la estructura propuesta para el ligando *N,N'*-bis(4-metilpiridin-2-il)-1-fenildiaminofosfina. En el espectro de resonancia magnética nuclear de protones se pueden apreciar las señales de cada uno de los protones de los anillos piridínicos. El protón H1 que es el más cercano al nitrógeno de la piridina

presenta un desplazamiento químico de 7,93 ppm, mientras que el resto de los protones piridínicos se encuentran a campo más alto con desplazamientos químicos de 6,79 ppm para el protón H2 y 6,54 ppm para el protón H4. En este caso al ser una molécula simétrica cada señal encontrada integra para dos protones. De igual manera ocurre con los protones del grupo -NH (H5) contenido en la molécula, los que presentan un desplazamiento químico de 6,05 ppm. Para los protones H3 de los grupos metilos, se registra un singlete con un desplazamiento químico de 2,23 ppm que integra para seis protones. Finalmente, en la zona aromática se registran las señales de los protones del único grupo fenilo en la molécula con desplazamientos químicos entre los 7,66 ppm y 7,34 ppm.

Para el espectro de resonancia magnética nuclear de fósforo se registró una señal con un desplazamiento químico de 44,26 ppm, correspondiente al átomo de fósforo contenido en la molécula.

Para el ligando 1-fenil-*N,N*-di(piridin-2-il)diaminfosfina encontramos un espectro de resonancia magnética nuclear de protones similar al del ligando anterior. La diferencia más marcada es la ausencia de las señales de los grupos metilos en posición *para* y la presencia de los protones H3 con desplazamientos químicos de 6,96 ppm. Mientras que para el espectro de resonancia magnética

nuclear de fósforo se presenta una señal con un desplazamiento químico de 44,35 ppm.

4.2 Análisis elemental para los ligandos fósforo-nitrógeno.

Los análisis elementales fueron realizados utilizando un equipo Thermo Fisher Scientific Flash EA 2000 y cada muestra fue analizada por triplicado. Los resultados se resumen en la tabla 2.

Tabla 2: Análisis elementales para los ligandos fósforo-nitrógeno.

Ligando	C (%)	H (%)	N (%)	
L1	77,96	5,82	5,05	Teórico
	77,22	5,75	4,90	Experimental
L2	78,33	6,23	4,81	Teórico
	76,53	6,18	4,31	Experimental
L3	73,37	5,43	10,07	Teórico
	73,33	5,43	10,03	Experimental
L4	68,81	5,05	15,05	Teórico
	68,98	5,09	14,09	Experimental
L5	75,78	5,30	5,89	Teórico
	75,49	5,55	5,76	Experimental
L6	72,95	5,28	8,80	Teórico
	72,54	5,26	8,70	Experimental

Los análisis elementales presentan una buena concordancia entre el valor teórico y el valor experimental. Todos los resultados están por debajo del máximo error permitido. Esto nos permite confirmar que todos los ligandos han sido obtenidos con un alto grado de pureza. Con los resultados obtenidos en este estudio, más los resultados obtenidos mediante resonancia magnética nuclear de protones y fósforo es posible corroborar las estructuras propuestas para cada uno de los ligandos preparados.

5. Síntesis de complejos de rutenio (II) y paladio (II) con ligandos fósforo-nitrógeno.

Todos los complejos obtenidos fueron sintetizados siguiendo procedimientos descritos en la literatura y empleando la técnica Schlenk. Además, los complejos obtenidos fueron caracterizados por resonancia magnética nuclear de protones y fósforo, mediante análisis elemental y difracción de rayos x (cuando se obtuvieron cristales). Las estructuras propuestas para estos complejos (figura 15 y 16) y su metodología de síntesis, se muestran a continuación:

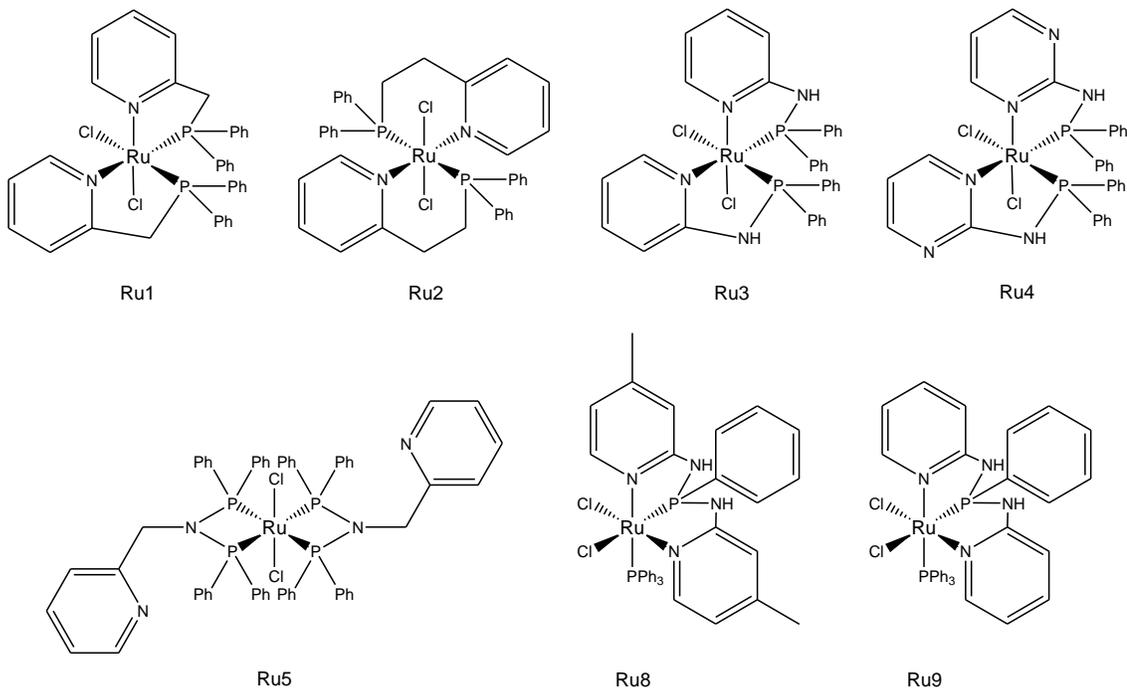


Figura 15: Complejos de rutenio (II) con ligandos fósforo-nitrógeno.

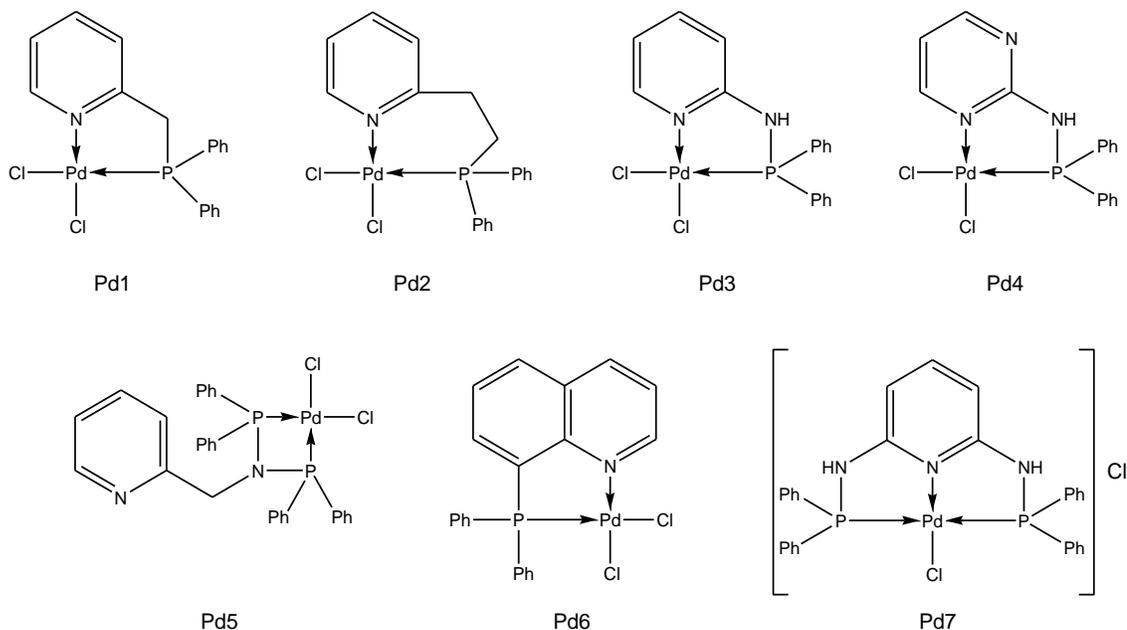


Figura 16: Complejos de paladio (II) con ligandos fósforo-nitrógeno.

5.1. Síntesis de complejos de rutenio (II).

Todos los complejos de Ru (II) con ligandos fósforo-nitrógeno fueron sintetizados utilizando la metodología de síntesis descrita por Jiménez y por Aranda y col. [61, 77]. Además, la asignación de los espectros de resonancia magnética nuclear de protones y fósforo para los complejos de rutenio (II) con ligandos fósforo-nitrógeno fue realizada según lo descrito en la literatura citada.

En un tubo Schlenk se adicionó el precursor $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2$ (0,50 mmol) y el ligando fósforo-nitrógeno (1,00 mmol) en tolueno (30,0 mL) y se refluxó por un periodo de 3 h. La solución resultante se filtró vía cánula para aislar el sólido formado en la reacción. El sólido fue lavado con Et_2O desgasado (cuatro porciones de 10,0 mL) y secado al vacío obteniéndose de esta forma el respectivo complejo de rutenio [61].

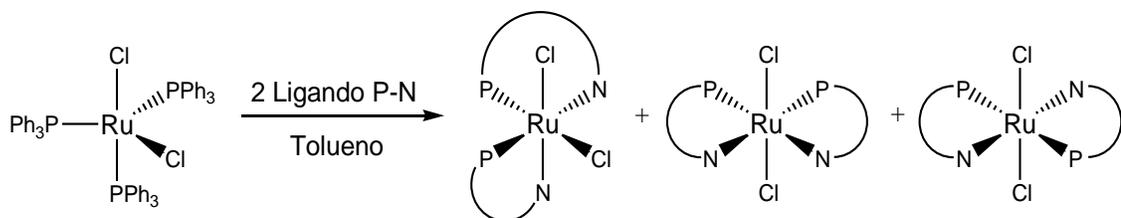
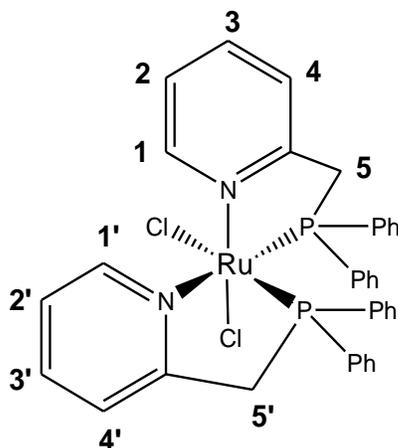


Figura 17: Esquema general de síntesis para la obtención de los complejos de Ru (II) con ligandos P-N.

5.1.1 Síntesis del complejo dicloro-tris(trifenilfosfino)rutenio (II) ($\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2$).

En un balón Schlenk se adicionó $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0,40 g, 1,56 mmol) y PPh_3 (2,40 g, 9,15 mmol) utilizando como disolvente metanol desgasado (100,0 mL). La mezcla se refluxó durante toda la noche en atmosfera de nitrógeno. Una vez terminada la reacción, se filtró el disolvente vía cánula y el sólido obtenido se lavó con MeOH frío (dos veces con 5,0 mL) y con Et_2O (tres veces con 15,0 mL). Como resultado se obtuvo un producto de color café correspondiente al complejo deseado (masa: 1,00 g, rendimiento 80%) [61].

5.1.2. Complejo *cis*-dicloro-*cis*-bis(2-(difenilfosfino)metilpiridina) rutenio (II) (Ru1).



¹H-RMN 300 MHz (CDCl₃): δ 9,75 (d, *J* = 9,73 Hz, H1, 1H), 8,29 (m, H1' y H3, 2H), 7,74-6,48 (m, H2, H2', H4, PPh₂, 25H), 6,24 (d, H4', 1H) 5,84 (t, *J* = 5,83 Hz y 5,82 Hz H3', 1H), 4,76 (m, H5 y H5', 2H), 4,00 (m, H5 y H5', 2H). **³¹P-RMN 121 MHz (CDCl₃):** δ 62,00 (d, PPh₂, *J* = 33,9 Hz, 1P), 56,60 (d, PPh₂, *J* = 33,9 Hz, 1P). **Masa:** 0,15 g. **Rendimiento:** 44%. **AE (%)** Calculado: 59,57 C; 4,44 H; 3,86 N. Encontrado: 58,56 C; 4,38 H; 3,63 N.

Este complejo fue sintetizado previamente por Miura y col. [78] cuya metodología de síntesis es la misma que describe Jiménez [61] a la cual no se le realizaron modificaciones.

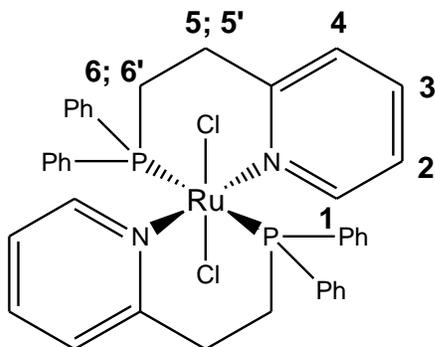
En el espectro de resonancia magnética nuclear de protones, se observan las señales correspondientes a los protones del anillo piridínico de cada ligando coordinado al centro metálico. Primeramente, a campo bajo se registran con desplazamientos químicos de 9,75 ppm el protón H1 y a 8,29 ppm el protón H1' y H3, cuyas señales se encuentran solapadas. La diferencia en los desplazamientos químicos de los protones H1 y H1' se debe a que el protón H1 tiene en su entorno más cercano la presencia de uno de los átomos de cloro unido al centro metálico. Al ser el cloro un átomo fuertemente electroattractor puede generar un efecto de desapantallamiento del protón H1 [79]. En la figura 18, figura 19 y tabla 5 (estructura cristalina para el complejo Ru3) se puede apreciar que el protón H1 se encuentra más cercano al átomo de cloro que el protón H1', esto genera que ambos hidrógenos presenten distinto desplazamiento químico. Esta información puede ser extrapolada al complejo Ru1, ya que este fenómeno se presenta en los complejos Ru1, Ru3 y Ru4 puesto que estos presentan una conformación *cis* cloro y *cis* ligando fósforo-nitrógeno. Por otra parte, entre los 7,74 ppm y los 6,48 ppm se encuentran los protones H2, H2' y H4 solapados con las señales de los grupos fenilos contenidos en la molécula. En 6,24 ppm se registra la señal correspondiente al protón H4' como un doblete, mientras que en 5,84 ppm se registra el protón H3' como un triplete. Los protones de los grupos -CH₂- registran desplazamientos en 4,76 ppm y 4,00 ppm. Cada una de estas señales contiene los protones H5 y H5' solapados, los que se presentan como multipletes debido a que ambos protones de los grupos

-CH₂- acopla entre sí. La asignación de los protones del complejo Ru1 se ha realizado según lo informado en la literatura a y mediante análisis de resonancia magnética 2-D (espectroscopia de correlación COSY).

En el espectro de resonancia magnética nuclear de fósforo, es posible observar dos dobletes correspondientes a los átomos de fósforo de los grupos -PPh₂ de cada ligando coordinado al centro metálico, los que registran desplazamientos químicos de 62,00 ppm y 56,60 ppm y que acoplan entre si (J= 33,9 Hz). Este patrón en las señales de fósforo (dos dobletes que presentan acoplamiento) se debe a que este complejo presenta conformación *cis* respecto de los átomos de fósforo del ligando. Como consecuencia de esto, los átomos de fósforo de cada ligando se encuentran adyacentes, permitiendo que se produzca el acoplamiento de las señales. Esta característica estructural también se puede apreciar en los complejos Ru3 y Ru4, la que se puede confirmar por la estructura cristalina del complejo Ru3 (figura 18). Otro antecedente que apoya esta aseveración, fue informado por Miura y col. [78], donde la estructura cristalina de un complejo de rutenio (II) con el ligando 2-((diciclohexilfosfino)metil)piridina, presenta una estructura similar a la del complejo Ru1. En este caso se puede apreciar claramente que la estructura presenta una conformación *cis* y que, además, el espectro de fósforo para este complejo presenta dos dobletes que acoplan entre si al igual que la estructura propuesta para el complejo Ru1.

Finalmente, las señales de fósforo registradas presentan un desplazamiento a campo bajo respecto del ligando libre. Esto se debe a que el ligando se encuentra coordinado al centro metálico provocando un efecto desapantallante alrededor del átomo de fósforo. Este comportamiento se denomina efecto de coordinación y lo presentan todos los complejos de rutenio (II) y paladio (II) sintetizados en este trabajo.

5.1.3. Complejo *trans*-dicloro-*trans*-bis(2-(2-(difenilfosfino))etilpiridina) rutenio (II) (Ru2).



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 8,32 (d, $J = 5,80$ Hz, H1, 2H), 7,51 (t, $J = 6,8$ Hz, H3, 2H), 7,34 – 6,72 (m, PPh_2 , H2, H4, 26H), 5,34 (m, H6, 2H), 3,28 (m, H6' 2H), 2,92 (sb, H5, 2H), 2,29 (m, H5', 2H). **$^{31}\text{P-RMN}$ 162 MHz (CDCl_3):** δ 34,39 (s, PPh_2 , 2P). **Masa:** 0,40 g. **Rendimiento:** 98%. **AE (%)** Calculado: 60,48 C; 4,81 H; 3,71 N. Encontrado: 59,83, C; 4,82 H; 3,56 N.

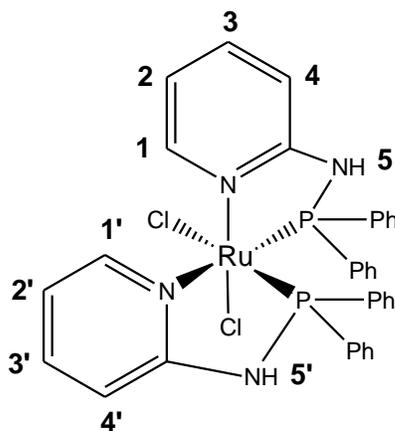
La síntesis de este complejo ha sido descrita por Bressan y col. [80] utilizando como precursor metálico $\text{K}_2[\text{RuCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$ y una mezcla etanol-agua como disolvente. Esta metodología tiene como principal dificultad el uso de agua, ya que la presencia de este solvente puede descomponer el ligando. Por otra parte, Costella y col. [81] utilizaron como precursor metálico $\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4$ para obtener el complejo Ru2 bajo condiciones de reacción similares. Ambas metodologías de

síntesis son válidas, sin embargo, se determinó que la forma más simple de obtener estos compuestos es utilizando el precursor $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ ya que es de fácil obtención y manipulación.

Al igual que en el caso del complejo Ru1, el complejo Ru2 contiene un ligando que presenta un enlace C-P, sin embargo, se diferencian en que el complejo Ru2 presenta un grupo etilo. Los protones de la cadena etílica ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) registran desplazamientos químicos de 5,34 ppm, 3,28 ppm, 2,92 ppm y 2,29 ppm para los protones H6, H6', H5 y H5', estos se muestran como multipletes los cuales presentan distintos desplazamientos químicos producto de la fluxionalidad de ambos átomos de carbono en el grupo etilo. Los protones H1 y H3 registran un doblete a los 8,32 ppm y un triplete a los 7,51 ppm respectivamente. Además, cada una de estas señales presentan una integración igual a dos protones, lo que indica que los protones de los grupos piridina de ambos ligandos son equivalentes. Estas características lo diferencian del complejo Ru1, el que presentaba diferentes señales para cada uno de los protones de los ligandos coordinados al centro metálico producto de que presenta una estructura de conformación *cis*. Esta diferencia indica que para el complejo Ru2, la forma de coordinar de ambos ligandos es simétrica y que por lo tanto la conformación de este complejo es *trans* cloro y *trans* ligando fósforo-nitrógeno. Esto queda confirmado por el espectro de resonancia magnética nuclear de fósforo, el que

registra una única señal con un desplazamiento químico de 34,39 ppm. La asignación ha sido realizada según literatura y mediante análisis de resonancia magnética 2-D (espectroscopia de correlación COSY) [61].

5.1.4. Complejo *cis*-dicloro-*cis*-bis(*N*-(difenilfosfino)-2-aminopiridina) rutenio (II) (Ru3).



¹H-RMN 300 MHz (MeOD): δ 8,52 (d, $J = 5,80$ Hz, H1, 1H), 7,93 – 7,76 (m, H5', H5, H1', H3, H3', 5H), 7,60 – 7,54 (dd, $J = 11,30, 8,00$ Hz, H2; H2', 2H), 7,42 – 6,77 (m, H4', PPh₂, 18H), 6,34 (t, $J = 6,10$ Hz, H4, 1H). **³¹P-RMN 121 MHz (MeOD):** δ 109,78 (d, $J = 39,70$ Hz, PPh), 97,34 (d, $J = 39,70$ Hz, PPh). **Masa:**

0,15 g. **Rendimiento:** 42%. **AE (%):** Calculado: 56,05 C; 4,15 H; 7,69 N.
Encontrado: 54,14, C; 4,21 H; 6,91 N.

En el espectro de resonancia magnética nuclear de protones del complejo Ru₃, se pueden apreciar diferencias en los desplazamientos químicos de los protones correspondientes a cada ligando. Como se mencionó en la sección 5.1.2 la cercanía del protón H1 (8,52 ppm) con el átomo de cloro contenido en el complejo, provoca el desapantallamiento de la señal, diferenciándola del protón H1'. Las distancias entre átomos de cloro y átomos de hidrógeno en posición 2 dentro del grupo piridina se muestran en la figura 19 y tabla 5. En estas, se puede apreciar que el protón H1 presenta una distancia de 2,601 Å respecto del cloro más cercano y una distancia de 3,835 Å respecto del segundo átomo de cloro. Por otra parte, el protón H1' presenta una distancia de 3,532 Å respecto de uno de los átomos de cloro contenidos en el complejo. Esto deja en evidencia que la influencia electroattractora del átomo de cloro será más fuerte para el protón H1, el que presentará un mayor desapantallamiento que el protón H1'. El protón H1' se encuentra solapado con las señales de los protones H3, H3', H5 y H5' los que se registran como un multiplete con un desplazamiento químico entre 7,93 ppm y 7,76 ppm. Luego, entre los 7,60 ppm y 7,54 ppm se registran los protones H2 y H2' solapados. Seguidamente, entre los 7,42 ppm y 6,77 ppm se registran las señales solapadas de los protones H4' y los protones de los grupo PPh₂.

Finalmente, en 6,34 ppm se registra el protón H4, el que se presenta como un triplete.

El espectro de resonancia magnética nuclear de fósforo muestra dos señales que acoplan entre sí, con un desplazamiento químico de 109,78 ppm y 97,34 ppm que corresponden a cada uno de los átomos de fósforo contenidos en cada ligando. Estas dos señales de fósforo indican que el complejo presenta una coordinación de los ligandos en configuración *cis*, la que es confirmada por la obtención de la estructura cristalina de este complejo y que se describe en la sección 5.1.4.1.

5.1.4.1. Estructura cristalina del complejo *cis*-dicloro-*cis*-*bis*(*N*-(difenilfosfino)-2-aminopiridina) rutenio (II) (Ru3).

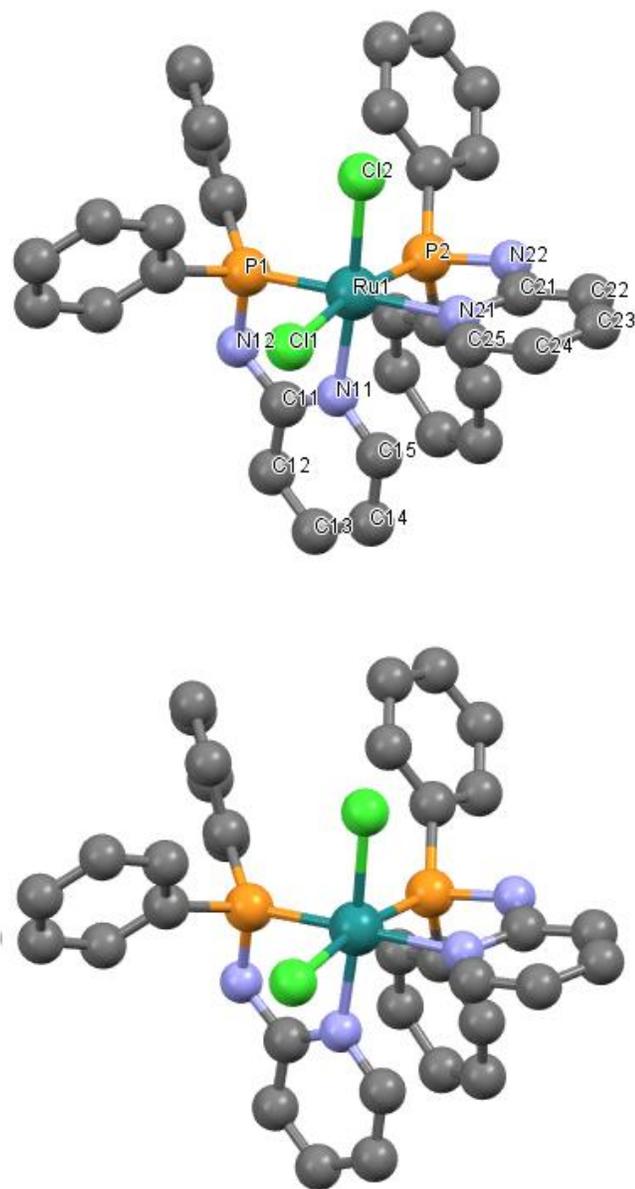


Figura 18: Estructura cristalina para el complejo *cis*-dicloro-*cis*-*bis*(*N*-(difenilfosfino)-2-aminopiridina) rutenio (II) (Ru3).

Los resultados obtenidos mediante difracción de rayos x se resumen en las tablas 3 y 4. En estas se muestran las longitudes de enlace y los ángulos de enlace del complejo Ru3.

Tabla 3: Largos de enlace para el complejo *cis*-dicloro-*cis-bis*(*N*-(difenilfosfin)-2-aminopiridina) rutenio (II) (Ru3).

Enlace	Longitud de enlace (Å)
Ru(1)-N(11)	2,078(5)
Ru(1)-N(21)	2,194(5)
Ru(1)-P(1)	2,2362(15)
Ru(1)-P(2)	2,2170(16)
Ru(1)-Cl(1)	2,4919(16)
Ru(1)-Cl(2)	2,4154(16)

Tabla 4: Ángulos de enlace para el complejo *cis*-dicloro-*cis-bis*(*N*-(difenilfosfino)-2-aminopiridina) rutenio (II) (Ru3).

Enlaces	Ángulos de enlace (°)
Cl(1)-Ru(1)-Cl(2)	89,39(5)
Cl(1)-Ru(1)-P(1)	91,74(5)
Cl(1)-Ru(1)-P(2)	169,18(6)
Cl(1)-Ru(1)-N(11)	85,30(1)
Cl(1)-Ru(1)-N(21)	89,30(1)
Cl(2)-Ru(1)-P(1)	97,60(6)
Cl(2)-Ru(1)-P(2)	93,90(6)
Cl(2)-Ru(1)-N(11)	174,5(1)
Cl(2)-Ru(1)-N(21)	84,40(1)
P(1)-Ru(1)-P(2)	98,03(6)
P(1)-Ru(1)-N(11)	80,91(1)
P(1)-Ru(1)-N(21)	177,8(1)
P(2)-Ru(1)-N(11)	91,60(1)
P(2)-Ru(1)-N(21)	80,80(1)
N(11)-Ru(1)-N(21)	97,20(2)

La estructura cristalina para el complejo *cis*-dicloro-*cis-bis*(*N*-(difenilfosfino)-2-aminopiridina) rutenio (II) (Ru3) presenta una geometría octaédrica, con dos cloros y dos ligandos fósforo-nitrógeno coordinados al centro metálico en una configuración *cis* no equivalente. Esto queda en evidencia ya que los ángulos de mordida P(1)-Ru(1)-N(11) y P(2)-Ru(1)-N(21) de los ligandos L3 coordinados al centro metálico, presentan valores de 80,91(1)° y 80,80(1)° respectivamente (el resto de los ángulos se resumen en la tabla 4). Los valores obtenidos para estos

ángulos indican una distorsión de la configuración octaédrica, la que debería presentar ángulos de 90° entre los enlaces de átomos adyacentes.

La información estructural que la estructura cristalina nos puede entregar, se puede complementar con la información entregada por resonancia magnética nuclear de fósforo. Como ya se mencionó anteriormente, el complejo Ru3 presenta una conformación *cis* en donde los átomos de fósforo P(1) y P(2) (figura 18) presentan un ángulo P(1)-Ru(1)-P(2) de $98,03(6)^\circ$ entre ellos. Esto indica que ambos átomos de fósforo se encuentran enlazados de forma adyacentes dentro de la estructura del complejo Ru3. Estos datos están relacionados con el espectro de resonancia magnética nuclear de fósforo, ya que en este (sección 5.1.4) se pueden apreciar dos señales con desplazamientos químicos de 109,78 ppm y 97,34 ppm los que se registran como dobletes con constantes de acoplamiento de 39,70 Hz para cada señal. Esto indica que ambos átomos de fósforo presentan acoplamiento y por lo tanto se ha determinado que los complejos de rutenio (II) con ligandos fósforo-nitrógeno que presenten el mismo comportamiento en su espectro de resonancia magnética nuclear de fósforo presentaran una conformación *cis*.

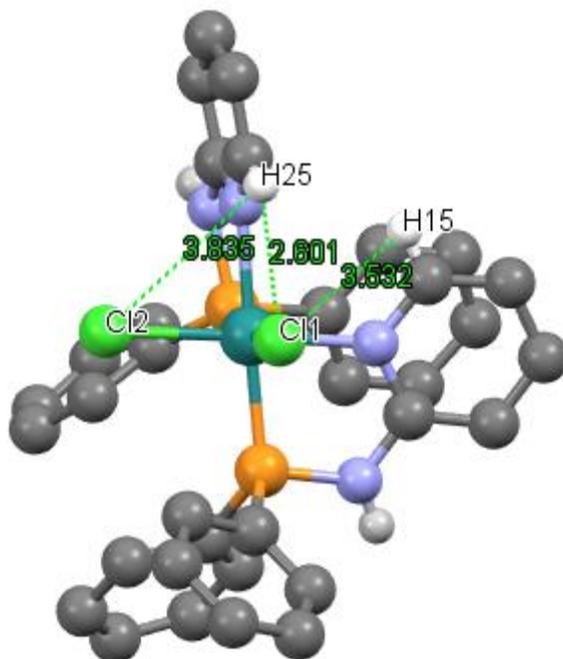
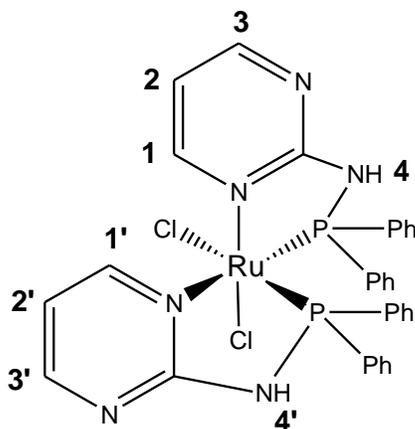


Figura 19: Distancia entre los protones en posición 2 de los grupos piridina y los átomos de cloro contenidos en el complejo *cis*-dicloro-*cis*-*bis*(*N*-(difenilfosfino)-2-aminopiridina) rutenio (II) (Ru3).

Tabla 5: Valores de distancias entre los protones en posición 2 de los grupos piridina y los átomos de cloro contenidos en el complejo *cis*-dicloro-*cis*-*bis*(*N*-(difenilfosfino)-2-aminopiridina) rutenio (II) (Ru3).

Átomos	Distancia
Cl(1)-H(15)	3,532
Cl(1)-H(25)	2,601
Cl(2)-H(25)	3,835

5.1.5. Complejo *cis*-dicloro-*cis*-bis(*N*-(difenilfosfino)-2-aminopirimidina) rutenio (II) (Ru4).



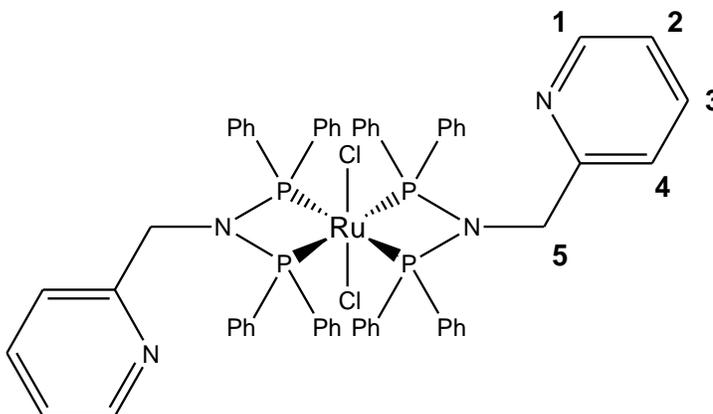
¹H-RMN 300 MHz (MeOD): δ 8,71 (d, $J = 4,7$ Hz, H1, H1', 2H), 8,13 (d, $J = 2,6$ Hz, H3, 1H), 7,90 – 7,79 (dd, $J = 11,7, 7,7$ Hz, H2', H3, 2H), 7,58 – 7,54 (dd, $J = 11,8, 7,8$ Hz, H4, H4', 2H), 7,46 – 6,93 (m, PPh₂, 20H), 6,40 – 6,36 (m, H2, 1H).

³¹P-RMN 121 MHz (MeOD): δ 102,75 (d, $J = 40,1$ Hz, PPh₂), 88,91 (d, $J = 40,0$ Hz, PPh₂). **Masa:** 0,3 g. **Rendimiento:** 78%. **AE (%):** Calculado: 52,61 C; 3,86 H; 11,50 N. Encontrado: 51,23 C; 3,82 H; 9,87 N.

Según los resultados obtenidos mediante resonancia magnética nuclear de protones, las señales correspondientes a los protones H1 y H1' registran un desplazamiento químico de 8,71 ppm las que se presentan como dobletes poco resueltos. Luego, con un desplazamiento químico de 8,13 ppm se registra el protón H3 como un doblete. El resto de los protones se registran entre los 7,90 ppm y los 6,36 ppm, en donde se encuentran solapadas las señales correspondientes a los protones piridínicos y los protones de los fenilos de los grupos -PPh₂. Además, en este grupo de señales se encuentran solapados los protones de los grupos aminos (protones H4 y H4').

En el espectro de resonancia magnética nuclear de fósforo se pueden ver dos señales correspondientes a dos dobletes, cada uno con un desplazamiento de 102,75 ppm y 88,91 ppm que acoplan entre si ($J = 40,10$ Hz). Esto indica que ambos fósforos se coordinan en forma *cis* con el centro metálico.

5.1.6. Complejo diclorobis(*N,N*-bis(difenilfosfino)(piridin-2-il)metanamina) rutenio (II) (Ru5).



¹H-RMN 300 MHz (CDCl₃): δ 8,06 (d, *J* = 4,10 Hz, H1, 2H), 7,53 – 6,96 (m, PPh₂, 44H), 6,79 – 6,62 (m, H2, H3, H4, 6H), 4,86 – 4,82 (m, H5, 4H). **³¹P-RMN 121 MHz (CDCl₃):** δ 74,31 (s, PPh₂). **Masa:** 0,14 g. **Rendimiento:** 25%. **AE (%):** Calculado: 64,06 C; 4,66 H; 4,98 N. Encontrado: 63,02 C; 4,63 H; 4,76 N.

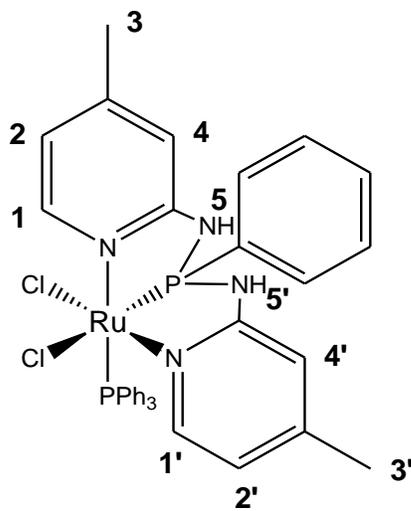
La estructura propuesta para este ligando difiere de las demás presentadas. En este caso ambos ligandos se encuentran coordinados a través de los dos átomos de fósforo de los grupos -PPh₂. Esto indica que este ligando se coordina al centro metálico como un ligando difosfina en lugar de como un ligando fósforo-nitrógeno. La evidencia de esto se puede apreciar en los resultados obtenidos

mediante resonancia magnética nuclear. En el espectro de resonancia magnética nuclear de protones se registra el protón H1 con un desplazamiento químico de 8,06 ppm, el que se encuentra más desplazado por efecto del nitrógeno piridínico. Por otra parte, las señales registradas para los protones H2, H3 y H4 se encuentran solapadas, observándose un multiplete entre los 6,79 ppm y 6,62 ppm. Finalmente, entre los 4,86 ppm y 4,82 ppm se registran los protones H5 como un multiplete producto del solapamiento de las señales correspondientes a los protones de los grupos $-CH_2-$ de ambos ligandos coordinados al centro metálico. Además, estos desplazamientos químicos son similares a los obtenidos para los protones del grupo piridina del ligando L6 libre. Esto indica que no hay un efecto de coordinación que desplace estos protones a campo bajo y que, por lo tanto, el anillo piridínico no se encuentra coordinado al centro metálico. Esto se confirma por el espectro de resonancia magnética nuclear de fósforo. En este, se puede apreciar un singlete que indica que los cuatro átomos de fósforo se coordinan de la misma forma al centro metálico. Esto nos ayuda a corroborar la estructura propuesta.

5.1.7. Complejo *cis*-dicloro(*N,N'*-bis(4-metilpiridin-2-il)-1-fenildiaminfosfina)(trifenilfosfino)rutenio (II) (Ru8) y complejo *cis*-dicloro(1-fenil-*N,N'*-di(piridin-2-il)diaminfosfina)(trifenilfosfino)rutenio (II) (Ru9).

La síntesis de estos compuestos fue realizada según el procedimiento descrito por Moya y col. [76] a partir del precursor metálico $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2$ y bajo las mismas condiciones descritas para la síntesis de los demás complejos de rutenio (II). En este caso, la reacción se dejó reflujar durante 12 h, en lugar de 20 horas.

5.1.7.1 Complejo *cis*-dicloro(*N,N'*-bis(4-metilpiridin-2-il)-1-fenildi
aminfosfina)(trifenilfosfino)rutenio (II) (Ru8).

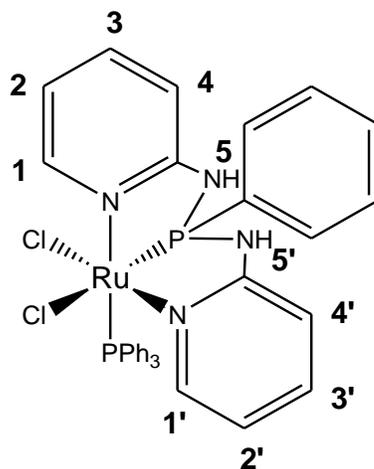


¹H-RMN 400 MHz (CDCl₃): δ 9,48 (d, *J* = 5,70 Hz, H₁, 1H), 8,92 (d, *J* = 7,50 Hz, H₅, 1H), 8,77 (d, *J* = 5,70 Hz, H_{5'}, 1H), 8,12 (d, *J* = 6,20 Hz, H_{1'}, 1H), 7,49 – 7,44 (m, H₂, 1H), 7,38 – 7,31 (m, PPh, 3H), 7,27 – 7,16 (m, PPh, 12H), 6,87 (t, *J* = 7,30 Hz, PPh, 3H), 6,57 (t, *J* = 6,80 Hz, PPh, 8H), 6,10 (s, H_{2'}, 1H), 5,34 (d, *J*_{H-H} = 5,70 Hz, H_{4'} 1H), 3,80 (d, *J* = 6,00 Hz, H₄, 1H), 1,25 (d, *J* = 15,10 Hz, H₃ y H_{3'} 6H). **³¹P-RMN 162 MHz (CDCl₃):** δ 132,22 (d, *J* = 37,50 Hz, 1P), 41,34 (d, *J* = 37,30 Hz, 1P). **Masa:** 0,30 g. **Rendimiento:** 74%. **AE (%)** Calculado: 57,15 C; 4,53 H; 7,41 N. Encontrado: 57,15 C; 4,64 H; 7,30 N.

Para el espectro de resonancia magnética nuclear de protones del complejo R8, se registran los dos protones H1 y H1' con desplazamientos de 9,48 ppm y 8,12 ppm. La diferencia en el desplazamiento químico se debe al efecto desapantallante de los átomos de cloro cercanos al protón H1. Los protones H5 y H5' correspondientes a los grupos -NH registran desplazamientos químicos de 8,92 ppm y 8,77 ppm respectivamente. El resto de los protones de los grupos piridina se encuentran a campo más alto con desplazamientos que van desde los 8,77 ppm y 3,80 ppm. Los protones correspondientes a los grupos fenilos, tanto del grupo -PPh, como los del ligando PPh₃ se encuentran en la zona aromática entre los 7,38 ppm y 6,57 ppm. Finalmente, con un desplazamiento químico de 1,25 ppm se registran las señales de los protones H3 y H3' solapadas, las que corresponden a los protones de los grupos -CH₃.

El espectro de resonancia magnética nuclear de fósforo muestra dos señales, una correspondiente al grupo -PPh con un desplazamiento químico de 132,22 ppm y la otra al ligando PPh₃ con un desplazamiento químico de 41,34 ppm, las que se presentan como dobletes que acoplan entre si ($J = 37,5$ Hz y $37,3$ Hz). Como se mencionó anteriormente, esto indica que los átomos de fósforo se encuentran en una conformación *cis*, la cual puede ser corroborada por la estructura cristalina del complejo Ru9 (figura 20), ya que este presenta una estructura similar a la del complejo Ru8.

5.1.7.2. Complejo *cis*-dicloro(1-fenil-*N,N'*-di(piridin-2-il)diaminofosfina) (trifenilfosfina)rutenio (II) (Ru9).



¹H-RMN 300 MHz (CDCl₃): δ 9,60 (d, *J* = 9,58 Hz, H1, 1H), 8,88 (s, H5, 1H), 8,81 0(d, *J* = 8,82 Hz, H5',1H), 8,21 (d, *J* = 8,19 Hz, H1', 1H), 7,53-6,58 (PPh, PPh₃, H2, 21H), 6,46 (t, *J* = 6,44 y 6,47 Hz, H2', 1H), 6,31 (t, *J* = 6,31 y 6,31 Hz, H3, 1H), 6,14 (d, *J* = 6,13 Hz, H3', 1H), 5,50 (t, *J* = 5,49 y 5,48 Hz, H4', 1H), 3,81 (t, *J* = 3,80 y 3,79 Hz, H4, 1H) **³¹P-RMN 300 MHz (CDCl₃):** δ 131,66 (d, *J* = 37,00 Hz), 41,66 (d, *J* = 37,00 Hz). **Masa:** 0,30 g. **Rendimiento:** 82%. **AE (%):** Calculado: 56,05 C; 4,15 H; 9,73 N. Encontrado: 54,42 C; 4,22 H; 8,11 N.

En el espectro de resonancia magnética nuclear de protones para el complejo Ru9, se registran las señales de los protones H1 y H1' con desplazamientos químicos de 9,60 ppm y 8,21 ppm respectivamente. La diferencia en los desplazamientos químicos de ambos protones se debe a la cercanía que tiene el protón H1 (H10 en estructura cristalina) respecto de los dos átomos de cloro contenidos en el complejo cuyas distancias son de 2,607 Å y 3,848 Å. Mientras que el protón H1' (H5 en estructura cristalina) se encuentra cercano a solo un átomo de cloro con una distancia de 2,613 (figura 21 y tabla8). El resto de las señales de los protones de los grupos piridina se encuentran a campo más alto entre 8,81 ppm y 3,82 ppm. Los protones de los fenilos del grupo -PPh y el ligando PPh₃ registran desplazamientos químicos entre los 7,52 ppm y 6,58 ppm. De igual manera que para el complejo Ru8, la forma de coordinar del ligando en este complejo no es simétrica, ya que los protones de cada ligando presentan distintos desplazamientos químicos. Esto se puede corroborar mediante la estructura cristalina del complejo Ru9 (sección 5.1.7.3), en la que se puede observar que los grupos piridina del ligando se coordinan en posiciones *cis* al centro metálico. Lo mismo sucede con los átomos de fósforo del grupo -PPh y el ligando PPh₃, ya que en el espectro de resonancia magnética nuclear de fósforo se registran dos señales con desplazamientos de 131,66 ppm y 41,66 ppm respectivamente que acoplan entre si ($J = 37,0$ Hz y $37,0$ Hz) debido que ambos átomos de fósforo se encuentran adyacentes.

5.1.7.3. Estructura cristalina del complejo *cis*-dicloro(1-fenil-*N,N*-di(piridin-2-il)diaminofosfina)(trifenilfosfino)rutenio (II) (Ru9).

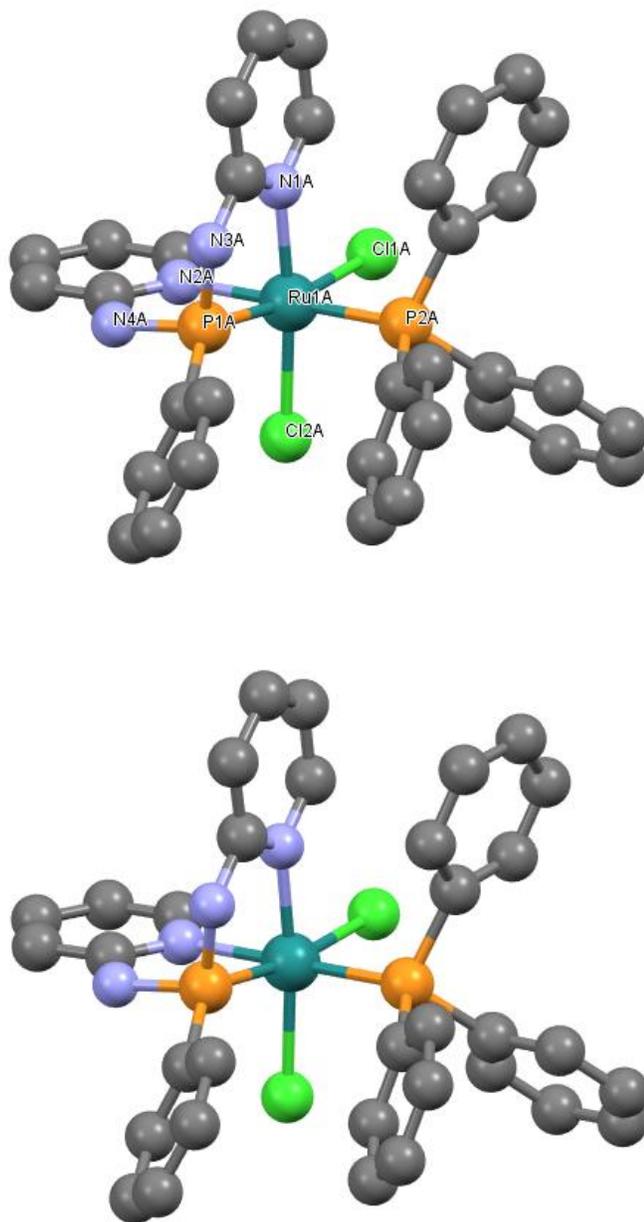


Figura 20: Estructura cristalina para el complejo *cis*-dicloro(1-fenil-*N,N*-di(piridin-2-il)diaminofosfina)(trifenilfosfino)rutenio (II) (Ru9).

Los resultados obtenidos mediante difracción de rayos x se resumen en la tabla 5 y tabla 6. En estas se muestran las longitudes de enlace y los ángulos de enlace para el complejo Ru9.

Tabla 6: Longitudes de enlace para el complejo *cis*-dicloro(1-fenil-*N,N*-di(piridin-2-il)diaminofosfina)(trifenilfosfino)rutenio (II) (Ru9).

Enlace	Longitud de enlace (Å)
Ru(1)-Cl(1)	2,4961(8)
Ru(1)-Cl(2)	2,4262(7)
Ru(1)-P(1)	2,1681(8)
Ru(1)-P(2)	2,3140(8)
Ru(1)-N(1)	2,105(2)
Ru(1)-N(2)	2,156(2)

Tabla 7: Ángulos de enlace para el complejo *cis*-dicloro(1-fenil-*N,N'*-di(piridin-2-il)diaminofosfina)(trifenilfosfino)rutenio (II) (Ru9).

Enlaces	Ángulos de enlace (°)
Cl(1)-Ru(1)-Cl(2)	90,64(2)
Cl(1)-Ru(1)-P(1)	169,26(3)
Cl(1)-Ru(1)-P(2)	88,68(2)
Cl(1)-Ru(1)-N(1)	92,45(6)
Cl(1)-Ru(1)-N(2)	90,13(5)
Cl(2)-Ru(1)-P(1)	95,65(3)
Cl(2)-Ru(1)-P(2)	94,62(3)
Cl(2)-Ru(1)-N(1)	173,96(6)
Cl(2)-Ru(1)-N(2)	86,31(5)
P(1)-Ru(1)-P(2)	99,45(3)
P(1)-Ru(1)-N(1)	80,54(6)
P(1)-Ru(1)-N(2)	81,63(5)
P(2)-Ru(1)-N(1)	90,65(6)
P(2)-Ru(1)-N(2)	178,49(6)
N(1)-Ru(1)-N(2)	88,48(7)

La estructura cristalina obtenida para el complejo *cis*-dicloro(1-fenil-*N,N'*-di(piridin-2-il)diaminofosfina)(trifenilfosfino)rutenio (II) (Ru9) presenta un ligando L9 coordinado al centro metálico a través de los dos grupos piridina y el grupo fenilfosfina, de tal manera que el ligando L9 se comporta como un ligando tridentado. Los resultados indican que el complejo Ru9 presenta una geometría octaédrica distorsionada con una conformación *cis* respecto de los átomos de cloro (figura 20). Esto queda en evidencia ya que el ángulo N(1)-Ru(1)-N(2) presenta un valor de 88,48(7)° mientras que los ángulos formados entre los

nitrógenos de los grupos piridina y el átomo de fósforo del grupo fenilfosfina P(1)-Ru(1)-N(1) y P(1)-Ru(1)-N(2) presentan valores de $80,54(6)^\circ$ y $81,63(5)^\circ$ respectivamente.

El complejo Ru9 presenta una conformación *cis* respecto de los átomos de cloro. En el caso de los átomos de fósforo, uno le pertenece al ligando L9 y el otro, al ligando PPh₃, los cuales presentan un ángulo P(1)-Ru(1)-P(2) de $99,45(3)^\circ$. El espectro de resonancia magnética nuclear de fósforo para este complejo nos muestra claramente que ambos átomos de fósforo acoplan entre sí, ya que las señales registradas para cada uno de estos átomos se presentan como dobletes con desplazamientos químicos de 131,66 ppm y 41,66 ppm, y con una constante de acoplamiento de 37,00 Hz. Esta información también puede ser extrapolada al complejo Ru8 el que presenta un espectro de resonancia magnética nuclear de fósforo similar, en donde las señales registradas para cada átomo de fósforo presentan la misma tendencia que las obtenidas para el complejo Ru9. Esto deja en evidencia que la estructura del complejo Ru8 presenta la misma conformación que el complejo Ru9.

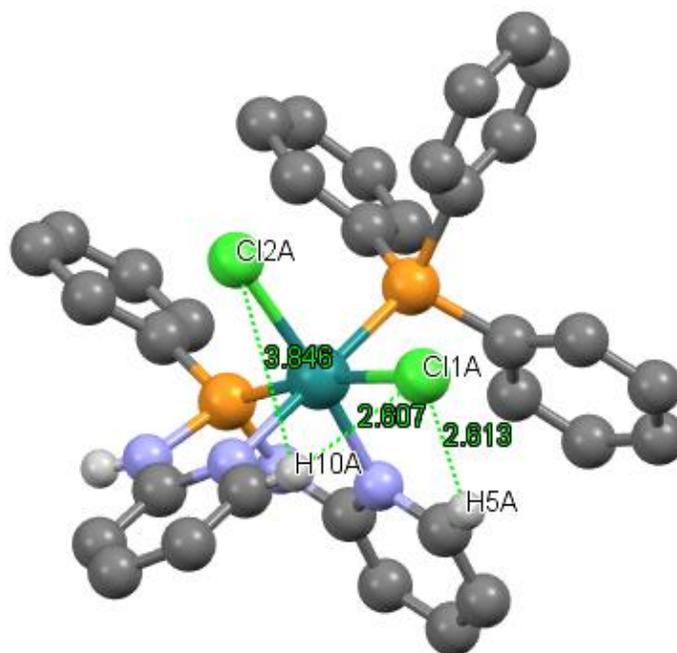


Figura 21: Distancia entre los protones en posición 2 de los grupos piridina y los átomos de cloro contenidos en el complejo *cis*-dicloro(1-fenil-*N,N'*-di(piridin-2-il)diaminfosfina)(trifenilfosfino)rutenio (II) (Ru9).

Tabla 8: Valores de distancias entre los protones en posición 2 de los grupos piridina y los átomos de cloro contenidos en el complejo *cis*-dicloro(1-fenil-*N,N'*-di(piridin-2-il)diaminfosfina)(trifenilfosfino)rutenio (II) (Ru9).

Átomos	Distancia (Å)
Cl(2)-H(10)	3,848
Cl(1)-H(10)	2,607
Cl(1)-H(5)	3,613

5.2 Análisis elementales para los complejos de rutenio (II) con ligandos fósforo-nitrógeno.

Los resultados de los análisis elementales obtenidos para los complejos de rutenio (II) con ligandos fósforo-nitrógeno se resumen en la tabla 7.

Tabla 9: Análisis elementales para los complejos de rutenio (II) con ligandos fósforo-nitrógeno.

Complejo	C (%)	H (%)	N (%)	
Ru1	59,57	4,44	3,86	Teórico
	58,56	4,38	3,63	Experimental
Ru2	60,48	4,81	3,71	Teórico
	59,83	4,82	3,56	Experimental
Ru3	56,05	4,15	7,69	Teórico
	54,14	4,21	6,91	Experimental
Ru4	52,61	3,86	11,50	Teórico
	51,23	3,82	9,87	Experimental
Ru5	64,06	4,66	4,98	Teórico
	63,02	4,63	4,76	Experimental
Ru8	57,15	4,53	7,41	Teórico
	57,15	4,64	7,30	Experimental
Ru9	56,05	4,15	7,68	Teórico
	54,42	4,22	8,11	Experimental

Los análisis elementales presentan una buena concordancia entre el valor teórico y el valor experimental. Sin embargo, en algunos casos se presentan desviaciones. Esto puede deberse a la presencia de agua proveniente de los solventes utilizados para la purificación de estos compuestos, ya que estos fueron desgasados para evitar la oxidación de los complejos, pero no fueron secados. Por otra parte, las muestras organometálicas o complejos metálicos son difíciles de combustionar al momento de realizar los análisis elementales, lo que puede llevar a desviaciones del valor experimental respecto del valor teórico.

5.3. Síntesis de complejos de paladio (II).

Todos los complejos de Pd (II) fueron sintetizados siguiendo las metodologías de síntesis descritas por Aguirre y col. [65] y por Abarca y col. [82].

En un tubo Schlenk se agregó PdCl₂ (2,99 mmol) y se reflujo en CH₃CN (30,0 mL) hasta lograr su disolución completa. Luego se agregó el ligando fósforo-nitrógeno (2,99 mmol) y se dejó reflujo por 2 h. La solución resultante fue filtrada vía cánula para aislar el sólido formado en la reacción. El compuesto obtenido fue lavado con Et₂O desgasado (tres veces con 15,0 mL) y secado al vacío obteniéndose de esta forma el respectivo complejo de paladio (II) [65, 82].

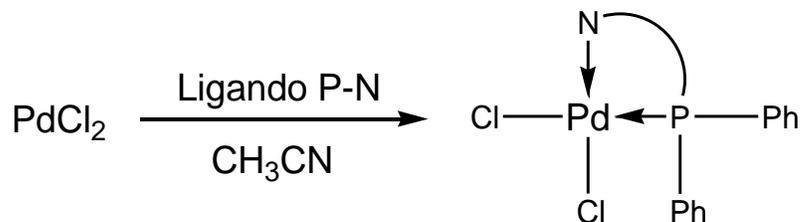
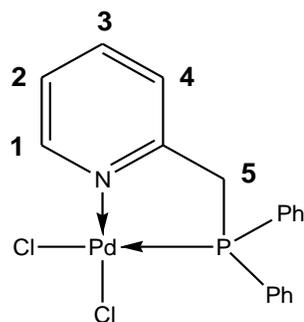


Figura 22: Esquema general de síntesis para la obtención de los complejos de Pd (II) con ligandos P-N.

5.3.1. Complejo dicloro(2-(difenilfosfino)metilpiridina)paladio (II) (Pd1).



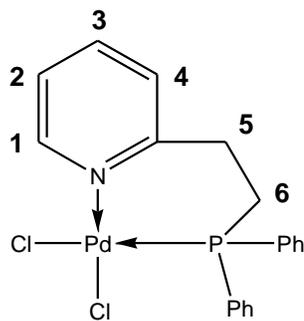
$^1\text{H-RMN}$ 300 MHz (DMSO): δ 9,42 (d, $J = 5,80$ Hz, H1, 1H), 8,10 (t, $J = 7,70$ Hz, H3, 1H), 7,92 – 7,85 (m, PPh₂, H2, 4H), 7,80 – 7,53 (m, H4, PPh₂, 8H), 4,73 (d, $J = 14,80$ Hz, H5, 2H). **$^{31}\text{P-RMN}$ 121 MHz (DMSO):** δ 44,38 (s, PPh₂). **Masa:** 0,90 g. **Rendimiento:** 71%. **AE (%):** Calculado: 47,56 C; 3,55 H; 3,08 N. Encontrado: 47,58 C; 3,55 H; 2,99 N.

El complejo Pd1 fue sintetizado según el procedimiento descrito por Aguirre y col. [65] sin realizar modificaciones.

Los resultados obtenidos mediante resonancia magnética nuclear de protones muestran a campo bajo las señales correspondientes a los protones del grupo piridina con un desplazamiento químico de 9,42 ppm y 8,10 ppm, para los protones H1 y H3 respectivamente. Entre los 7,92 ppm y 7,85 ppm se muestran las señales correspondientes al protón H2 solapado con los protones del grupo -PPh₂. Entre 7,80 ppm y 7,53 ppm se registra la señal del protón H4 solapada con los protones del grupo -PPh₂. Por otra parte, a campo alto y con un desplazamiento químico de 4,73 ppm se registran los protones del grupo -CH₂- como un doblete con integración para dos protones.

Para el espectro de resonancia magnética nuclear de fósforo se registra una única señal, correspondiente al fósforo contenido en la molécula con un desplazamiento químico de 44,38 ppm.

5.3.2. Complejo dicloro(2-(2-(difenilfosfino)etil)piridina)paladio (II) (Pd2).



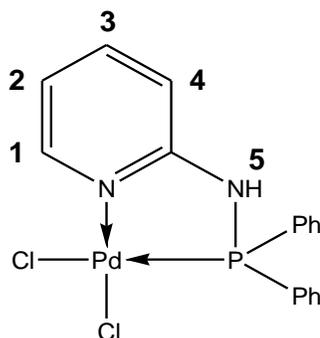
¹H-RMN 300 MHz (CDCl₃): δ 9,42 (d, *J* = 5,30 Hz, H1, 1H), 7,85 – 7,27 (m, H2, H3, H4, PPh₂ 13H), 3,51 – 3,32 (m, H5, 2H), 2,20 – 2,12 (m, H6, 2H). **³¹P- RMN 121 MHz (CDCl₃):** δ 25,61 (s). **Masa:** 1,20 g. **Rendimiento:** 88%. **AE (%):** Calculado: 48,69 C; 3,87 H; 2,99 N. Encontrado: 48,20 C; 3,81 H; 3,06 N.

Borah y col. [83] han descrito la síntesis de este complejo mediante el uso del precursor metálico Pd(cod)Cl₂, usando como disolvente diclorometano a temperatura ambiente por un periodo de 18 horas. A diferencia de esta metodología, en este trabajo la reacción se realizó con un menor tiempo de reacción (2 h) empleando como precursor metálico PdCl₂ y acetonitrilo como disolvente. Bajo estas condiciones se produce la formación del complejo Pd(CH₃CN)₂Cl₂, el que facilita la coordinación del ligando fósforo-nitrógeno gracias a que el CH₃CN es un ligando lábil.

Los resultados obtenidos mediante resonancia magnética nuclear de protones presentan a campo alto los protones del grupo etilo (-CH₂-CH₂-), los que se registran con desplazamientos entre 3,51 ppm y 3,32 ppm, y 2,20 ppm y 2,12 ppm. La señal registrada entre los 3,51 ppm y 3,32 ppm corresponde a los dos protones del grupo -CH₂- más cercano al anillo piridínico, la cual se muestra como dos multipletes muy cercanos que integran para dos protones. La multiplicidad de esta señal puede ser explicada por el acoplamiento entre los protones del grupo -CH₂- entre sí y con los protones H6. Por otra parte, los protones con un desplazamiento químico de 2,20 ppm y 2,12 ppm corresponden al grupo -CH₂- enlazado al átomo de fósforo, los que se registran como un multiplete que integra para dos protones, debido al acoplamiento que presentan con los protones H5. En 9,42 ppm se registra la señal del protón H1 correspondiente a un doblete. Por otra parte, el resto de los protones de la piridina se encuentran solapados en la señal de los protones de los fenilos del grupo -PPh₂ los que se registran entre 7,85 ppm y 7,27 ppm.

El espectro de resonancia magnética nuclear de fósforo muestra una sola señal correspondiente a un singlete con un desplazamiento químico de 25,61 ppm.

5.3.3. Complejo dicloro(*N*-(difenilfosfino)-2-aminopiridina)paladio (II) (Pd3).



¹H-RMN 300 MHz (CDCl₃): δ 10,14 (s, H5, 1H), 9,05 (d, *J* = 6,10, H1, 1H), 7,96-7,62 (m, PPh₂, H3, 11H), 7,15 (d, *J* = 8,30 Hz, H4, 1H), 7,06 (t, *J* = 6,60, H2, 1H).
³¹P-RMN 121 MHz (CDCl₃): δ 77,85 (PPh₂, 1P). **Masa:** 1,00 g. **Rendimiento:** 86%. **AE (%):** Calculado: 44,82 C; 3,32 H; 6,15 N. Encontrado: 45,09 C; 3,34 H; 5,97 N.

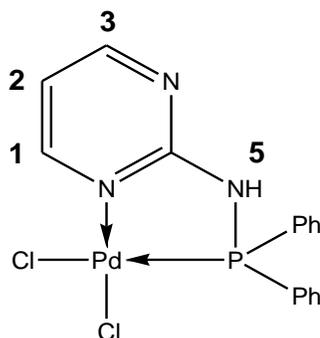
Garagorri y col. [84] informaron la síntesis del complejo Pd3 mediante el uso del precursor metálico Pd(cod)Cl₂ usando diclorometano como disolvente a temperatura ambiente y luego de 2 horas de reacción. Por otra parte, Lin-Yan Xu y col. [85] utilizaron PdCl₂ como precursor metálico a temperatura ambiente por 12 horas, utilizando DMF como disolvente. En este caso se utilizó la metodología descrita por Aguirre y col. [65] ya que ésta es mucha más simple, debido al uso de PdCl₂ (que es el precursor para la obtención del complejo Pd(cod)Cl₂) y

acetonitrilo como disolvente, puesto que es mucho más fácil de eliminar mediante secado al vacío.

Los análisis de resonancia magnética nuclear de protones para este complejo muestran las señales características de los protones del anillo piridínico. A un desplazamiento químico de 9,05 ppm se encuentra el protón H1 producto de que éste se encuentra adyacente al nitrógeno de la piridina. Luego, a campo más alto se registran los protones H4 y H2 con desplazamientos químicos de 7,15 ppm y 7,06 ppm los que se muestran como un doblete y un triplete respectivamente. El protón H3 se encuentra solapado con las señales correspondientes a los grupos fenilos, los que se registran en la zona aromática con desplazamientos químicos entre los 7,96 ppm y 7,62 ppm. El protón del grupo amino registra un desplazamiento químico de 10,14 ppm producto del efecto de coordinación.

En el espectro de resonancia magnética nuclear de fósforo se puede apreciar una señal correspondiente al único átomo de fósforo contenido en la molécula, con un desplazamiento químico de 77,85 ppm.

5.3.4. Complejo dicloro(*N*-(difenilfenilfosfino)-2-aminopirimidina)paladio (II) (Pd4).



¹H-RMN 300 MHz (DMSO): δ 10,84 (s, H5, 1H), 9,30 (d, $J = 4,80$ Hz, H1, 1H), 8,73 (d, $J = 4,30$ Hz, H3, 1H), 7,99 – 7,59 (m, PPh₂, 10H), 7,20 (dd, $J = 5,80$ Hz, 4,90 Hz, H2, 1H). **³¹P-RMN 121 MHz (DMSO):** δ 63,75 (s, PPh₂, 1P). **Masa:** 1,0 g. **Rendimiento:** 85%. **AE (%):** Calculado: 42,09 C; 3,09 H; 9,20 N. Encontrado: 41,89 C; 3,06 H; 9,27 N.

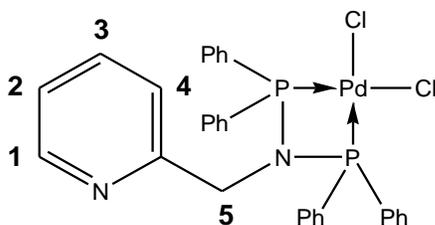
El complejo Pd4 fue sintetizado según el procedimiento descrito por G. Abarca y col. [82] sin realizar modificaciones.

En el espectro de resonancia magnética nuclear de protones de este complejo se distinguen los tres protones de la pirimidina. Los protones H1, H2 y H3 presentan desplazamientos químicos de 9,30 ppm, 7,20 ppm y 8,73 ppm respectivamente. A campo bajo se encuentra la señal correspondiente al grupo

amino como un singlete con desplazamiento de 10,84 ppm. Finalmente, entre los 7,99 ppm y 7,59 ppm se registra un multiplete correspondiente a las señales de los protones de los fenilos.

El espectro de resonancia magnética nuclear de fósforo muestra un singlete con un desplazamiento químico de 63,75 ppm correspondiente al átomo de fósforo del ligando.

5.3.5. Complejo dicloro(*N,N*-bis(difenilfosfino)(piridin-2-il)metanamina) paladio (II) (Pd5).



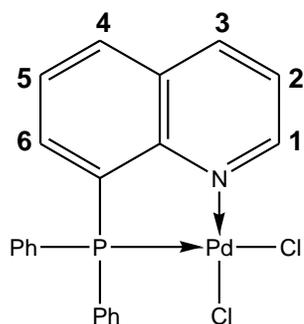
¹H-RMN 300 MHz (CDCl₃): δ 7,98 (d, *J* = 4,10 Hz, H1, 1H), 7,89 – 7,41 (m, PPh₂, 20H), 7,17 – 7,14 (m, H2, 2H), 6,87 (dd, *J* = 7,10, 5,30 Hz, H3, 1H), 6,24 (d, *J* = 7,80 Hz, H4, 1H), 4,19 (t, *J* = 13,20 Hz, H5, 2H). **³¹P-RMN 121 MHz (CDCl₃):** δ 34,05 (s, PPh₂, 1P). **Masa:** 1,0 g. **Rendimiento:** 53%. **AE (%)** Calculado: 55,11 C; 4,01 H; 4,28 N. Encontrado: 54,31 C; 3,97 H; 4,22 N.

El espectro de resonancia magnética nuclear de protones para este complejo muestra una señal con desplazamiento químico de 7,98 ppm para el protón H1. Entre los 7,89 ppm y 7,41 ppm se encuentra un multiplete que contiene los protones aromáticos de los fenilos del grupo -PPh₂. Luego entre los 7,17 ppm y 7,14 ppm se encuentra el protón H2 solapado con la señal correspondiente al solvente deuterado. Seguidamente, con desplazamientos químicos de 6,87 ppm y 6,24 ppm se registran los protones H3 y H4 respectivamente. Finalmente, a campo alto se encuentran los dos protones H5 correspondientes al grupo -CH₂-,

los que registran un desplazamiento químico de 4,19 ppm y se presentan como un triplete producto del solapamiento de las señales de cada protón del grupo -CH₂. Los desplazamientos de los protones de este ligando no difieren mucho del desplazamiento encontrado para el respectivo ligando libre. Esto es una clara señal de que la piridina no se encuentra coordinada a través del átomo de nitrógeno al centro metálico.

Los resultados obtenidos mediante resonancia magnética nuclear de fósforo indican que el complejo registra una señal de fósforo a los 34,05 ppm. El desplazamiento de esta señal respecto de lo obtenido para el espectro del ligando (62,58 ppm) señala claramente que hay un efecto de coordinación, por lo tanto, el ligando se encuentra coordinado al centro metálico a través de los dos átomos de fósforo.

5.3.6. Complejo dicloro(*N*-(difenilfosfino)quinolin-8-amina)paladio (II) (Pd6).



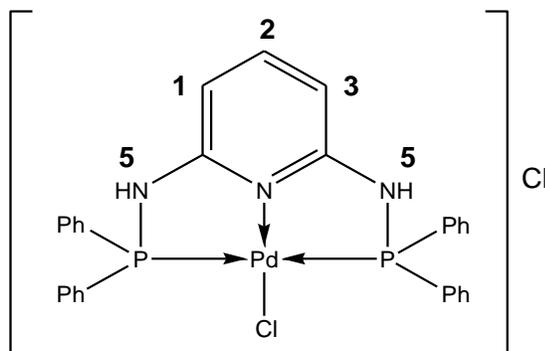
¹H-RMN 300 MHz (CDCl₃): δ 10,37 (d, *J* = 5,30 Hz, H1, 1H), 8,47 (d, *J* = 8,30 Hz, H3, 1H), 8,12 (d, *J* = 8,00 Hz, H6, 1H), 7,94 (ddd, *J* = 10,40, 7,20, 1,10 Hz, H5, 1H), 7,86 – 7,70 (m, PPh₂, H4, 5H), 7,63 (dd, *J* = 8,30, 5,30 Hz, H2, 1H), 7,57 – 7,47 (m, PPh₂, 2H), 7,49 – 7,37 (m, PPh₂, 4H). **³¹P-RMN 121 MHz (CDCl₃):** δ 44,90 (s). **Masa:** 0,80 g. **Rendimiento:** 54%. **AE (%):** Calculado: 51,41 C; 3,29 H; 2,85 N. Encontrado: 50,93 C; 3,22 H; 2,79 N.

Este complejo ha sido descrito por Hudali y col. [86] quienes utilizaron como precursor metálico cloruro de bis(benzonitrilo)paladio (II) que es un precursor de características similares al precursor Pd(CH₃CN)Cl₂ formado *in situ* en la metodología utilizada en este trabajo. Ambas metodologías son similares y permiten obtener el complejo Pd6 con un buen rendimiento y grado de pureza.

El espectro de resonancia magnética nuclear de protones muestra con un desplazamiento químico de 10,37 ppm al protón H1, cuyo desplazamiento a campo bajo se debe a que se encuentra adyacente al nitrógeno quinolínico. En 8,47 ppm y 8,12 ppm se encuentran los protones H3 y H6 respectivamente, los que se presentan como dobletes. En 7,94 ppm se registra el protón H5 como un multiplete producto de que acopla con los protones H6 y H4. Entre los 7,86 ppm y los 7,70 ppm se encuentran las señales correspondientes al protón H4 solapadas con las señales de los protones aromáticos de los fenilos del grupo -PPh₂. En 7,63 ppm se observa el protón H2 como un doblete de doblete producto de que acopla con los protones H1 y H3. Finalmente, entre 7,57 ppm y 7,47 ppm, y 7,49 ppm y 7,37 ppm se encuentran el resto de los protones aromáticos de los fenilos del grupo -PPh₂.

El espectro de resonancia magnética nuclear de fósforo presenta una sola señal a 44,90 ppm correspondiente al único fósforo contenido en la molécula.

5.3.7. Complejo cloruro de cloro(N^2,N^6 -(difenilfosfino)piridina-2,6-diamina- P,P',N)paladio (II) (Pd7).



$^1\text{H-RMN}$ 300 MHz (CDCl_3): δ 10,79 (s, H4, 2H), 8,00 - 7,93 (m, PPh_2 , 8H), 7,37 – 7,26 (m, PPh_2 , 13H), 6,92 (d, $J = 8,00$ Hz, H1, H3, 2H), 6,79 (t, $J = 7,90$ Hz, H2, 1H). **$^{31}\text{P-RMN}$ 121 MHz (CDCl_3):** δ 68,35 (s, PPh_2 , 1P). **Masa:** 1,30 g. **Rendimiento:** 65%. **AE (%):** Calculado: 53,19 C; 3,85 H; 6,42 N. Encontrado: 50,61 C; 3,88 H; 6,02 N.

Este complejo se encuentra descrito en la literatura por Schirmer y col. [87] los que utilizaron como precursor metálico bis(benzonitrilo)paladio (II) usando CHCl_3 como disolvente. Esta metodología es similar a la utilizada por Abarca y col. [82] con la diferencia de que en este caso, al usar CH_3CN como disolvente el complejo de paladio (II) obtenido precipita de forma inmediata. Esto facilita su obtención y posterior purificación.

Los resultados obtenidos mediante resonancia magnética nuclear de protones para este complejo muestran a campo bajo los protones H5 (-NH) los que registran un desplazamiento químico de 10,79 ppm como un singlete que integra para dos protones. Entre 8,00 ppm y 7,26 ppm se registran los protones aromáticos de los fenilos de los grupos -PPh₂. Seguidamente, con un desplazamiento químico de 6,92 ppm se encuentran los protones H1 y H3 los que se registran como un doblete producto de que acoplan con el protón H3 y que presenta una integración para dos protones. Finalmente, el protón H2 registra un desplazamiento químico de 6,79 ppm el que se muestra como un triplete producto del acoplamiento que presenta con los protones H1 y H3.

El espectro de resonancia magnética nuclear de fósforo muestra una señal con desplazamiento químico de 68,35 ppm correspondiente a un singlete. Esto indica que ambos fósforos son equivalentes y que se encuentran coordinados al centro metálico.

5.4. Análisis elementales para los complejos de paladio (II) con ligandos fósforo-nitrógeno.

Los resultados de los análisis elementales obtenidos para los complejos de paladio (II) con ligandos fósforo-nitrógeno se resumen en la tabla 10.

Tabla 10: Análisis elementales para los complejos de paladio (II) con ligandos fósforo-nitrógeno.

Complejo	C (%)	H (%)	N (%)	
Pd1	47,56	3,55	3,08	Teórico
	47,58	3,55	2,99	Experimental
Pd2	48,69	3,87	2,99	Teórico
	48,20	3,81	3,06	Experimental
Pd3	44,82	3,32	6,15	Teórico
	45,09	3,34	5,97	Experimental
Pd4	42,09	3,09	9,20	Teórico
	41,89	3,06	9,27	Experimental
Pd5	55,11	4,01	4,28	Teórico
	54,31	3,97	4,22	Experimental
Pd6	51,41	3,29	2,85	Teórico
	50,93	3,22	2,79	Experimental
Pd7	53,19	3,85	6,42	Teórico
	50,61	3,88	6,02	Experimental

Los análisis elementales encontrados para los complejos de paladio (II) con ligandos fósforo-nitrógeno presentan desviaciones mínimas que están dentro del error experimental aceptado para este tipo de análisis (3%). Esto quiere decir que los resultados tienen una buena concordancia entre el valor experimental y valor teórico en todos los casos. Estos resultados indican que la metodología de síntesis empleada permite obtener los complejos de paladio (II) con un buen grado de pureza.

6. Resultados catalíticos.

6.1 Hidrogenación de furfural.

Las reacciones catalíticas de hidrogenación de furfural fueron realizadas en un multireactor Parr que consta de seis autoclaves con controlador digital de presión y temperatura. Este equipo permite trabajar a diferentes temperaturas, pero a una misma presión y velocidad de agitación. Cada sistema catalítico fue cargado directamente en cada reactor y purgado tres veces con nitrógeno extra

puro. Las reacciones catalíticas fueron llevadas a cabo a una presión de 40 bar de hidrógeno, a 120°C y a 1000 rpm (figura 23).

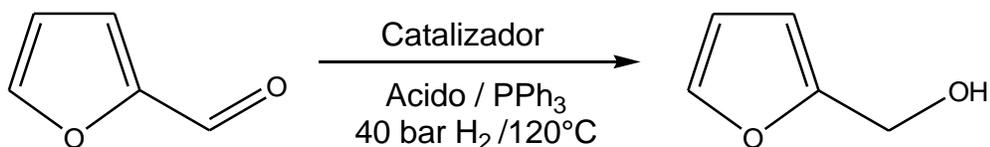


Figura 23: Esquema para la reacción de hidrogenación de furfural.

6.1.1 Determinación de los productos de hidrogenación mediante cromatografía gaseosa.

Los productos para la reacción catalítica de hidrogenación de furfural fueron determinados mediante cromatografía gaseosa. Para poder realizar esta determinación, se diseñó un programa cromatográfico cuyos datos se resume en la tabla 11.

Tabla 11: Programa cromatográfico para la reacción de hidrogenación de furfural.

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

Empleando el programa cromatográfico antes descrito se determinaron los tiempos de retención de los posibles productos de hidrogenación utilizando estándares obtenidos directamente desde MERCK. Los tiempos de retención para cada compuesto se muestra en la tabla 12.

Tabla 12: 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

6.2 Resultados catalíticos.

6.2.1 Optimización de condiciones.

Para realizar la optimización de las condiciones catalíticas se utilizó el complejo *cis*-dicloro-*cis*-*bis*(*N*-(difenilfosfino)-2-aminopirimidina) rutenio (II) (Ru4). Las condiciones utilizadas para llevar a cabo estas reacciones se resumen en la tabla 13:

Tabla 13: Condiciones de reacción para la reacción de hidrogenación de furfural.

Condición.	Cantidad.
Temperatura	120°C
Presión	40 bar H ₂
Volumen	10 mL
Sustrato/catalizador	200:1
Sustrato/ácido	1:2
Catalizador/ligando auxiliar	1:1

Estas condiciones fueron el punto de partida para comenzar la elección de las mejores condiciones de reacción para la hidrogenación de furfural. Los resultados de los parámetros optimizados se muestran a continuación.

6.2.2 Medio de reacción.

El disolvente puede tener influencia en los productos de hidrogenación de furfural, por lo cual se realizó un estudio preliminar con disolventes polares, no polares y con algún grado de coordinación [67]. En este caso los disolventes utilizados fueron acetonitrilo, acetato de etilo, 2-propanol y tolueno.

Por lo general, las reacciones de hidrogenación de aldehídos se realizan utilizando pequeñas cantidades de base para promover la activación de hidrógeno molecular o de moléculas donantes de hidrógeno como el 2-propanol o ácido fórmico [88, 89]. Sin embargo, las reacciones de hidrogenación de compuestos provenientes de recursos renovables como el furfural se realizan en medio ácido [90-92]. Esto se debe, no solo a que se busca hidrogenar grupos carbonilos presentes en aldehídos (furfural) o ácidos carboxílicos (ácido levulínico), sino que también la hidrogenación de anillos furánicos. En este caso la presencia de ácido puede permitir la apertura del furano o promover la deshidratación de alcoholes formados en el medio de reacción [93]. En la literatura la reacción de hidrogenación de furfural ha sido estudiada principalmente en fase heterogénea y en medio ácido. Los ácidos utilizados comprenden el uso del mismo soporte o metal (ácido de Lewis) y ácidos orgánicos o inorgánicos como, por ejemplo, el ácido acético (CH_3COOH) o ácido

fosfórico (H_3PO_4) [90-92]. Según estos antecedentes es necesario evaluar la necesidad de utilizar un ácido como parte del medio de reacción. En este caso se utilizó ácido fórmico (HCOOH), ya que este puede ser obtenido de fuentes renovables y ácido acético (CH_3COOH), que ya ha sido utilizado en este tipo de reacciones [90]. Los resultados obtenidos para las distintas combinaciones de disolventes y ácidos se muestran en la tabla 14.

Tabla 14: Determinación del medio de reacción para la reacción de hidrogenación de furfural.

Entrada	Tiempo (h)	Solvente	Ácido	Conversión (%)	Selectividad	
					Furfurilalcohol (%)	Otros (%)
1	1	CH_3CN	HCOOH	0	0	0
2	1	CH_3COOEt	HCOOH	97	89	8
3	1	2-prop	HCOOH	100	100	0
4	1	TOL	HCOOH	100	85	15
*5	1	2-prop	HCOOH	0	0	0
*6	1	TOL	HCOOH	0	0	0
*7	1	2-prop	CH_3COOH	0	0	0
*8	1	TOL	CH_3COOH	0	0	0
9	1	2-prop	CH_3COOH	100	88	12
10	1	TOL	CH_3COOH	100	90	10

Temperatura: 120°C, **presión:** 40 bar de H_2 , **sustrato/catalizador:** 200:1, **sustrato/ácido:** 1:2, **catalizador (Ru_4)/ligando auxiliar (PPh_3):** 1:1. * sistemas catalíticos sin el uso de catalizador.
TOL: tolueno, **2-prop:** 2-propanol.

Como se puede apreciar de los resultados obtenidos, los mejores disolventes para esta reacción son el acetato de etilo, 2-propanol y tolueno (entradas 2, 3 y 4 respectivamente). En todos estos casos la conversión es cercana al 100% con una alta selectividad en la obtención de furfuralalcohol. Esto resulta interesante, ya que esta reacción puede dar origen a múltiples productos de hidrogenación. Los resultados obtenidos indican que el disolvente no tiene gran influencia en la selectividad de la reacción, sin embargo, la conversión varía al cambiar el disolvente. Esto se puede apreciar cuando la reacción fue realizada en acetonitrilo (entrada 1), ya que en esta no se obtuvo conversión. Esto podría deberse al efecto coordinante del disolvente que dificulta la formación de la especie activa (Ru-H) y podría favorecer la formación de una especie estable de rutenio (II), la cual no cataliza la reacción de hidrogenación de furfural.

En cuanto a la acción del ácido fórmico y el ácido acético en la reacción de hidrogenación de furfural, se puede apreciar de la tabla 14 (entradas 5, 6, 7 y 8) que la reacción no es activa con estos ácidos en ausencia de catalizador. Por otra parte, los mejores resultados se obtienen cuando se utilizan las combinaciones 2-propanol-ácido fórmico (entrada 3) y tolueno-ácido acético (entrada 10) en donde, en ambos casos, la selectividad en la obtención de furfuralalcohol es superior a un 80%. El caso más interesante corresponde al uso de 2-propanol-ácido fórmico, en el cual se obtuvo un 100% de conversión y 100

% selectividad al producto furfurilalcohol. Por lo tanto, estas combinaciones de disolvente-ácido serán estudiadas con mayor detalle.

En base a los resultados obtenidos en la tabla 14, el producto mayoritario para la reacción de hidrogenación de furfural es el furfurilalcohol. Estos resultados nos permiten descartar la opción de que el ácido promueva la deshidratación del grupo alcohol del furfurilalcohol o que promueva la apertura del anillo furanico, ya que para estos dos procesos se requiere la presencia de un ácido fuerte (y condiciones más drásticas de reacción) y en este caso se utilizaron dos ácidos débiles (HCOOH pKa de 3,75 y CH₃COOH pKa de 4,75). Por otra parte, los ácidos utilizados pueden promover la protonación del sustrato para su posterior hidrogenación, ya que cuando estos ácido fueron utilizados en las reacciones de hidrogenación de furfural, se observan mejores actividades y selectividades.

6.2.3 Ligando auxiliar.

En la mayoría de las reacciones catalíticas en fase homogénea es necesario utilizar un ligando auxiliar que mejore la estabilización del metal bajo las condiciones catalíticas de reacción, ya que esta se realiza en un medio reductor [94-95]. Es por ello, que se ha evaluado el uso de PPh_3 como ligando auxiliar. Este ligando ha sido utilizado en reacciones de hidrogenación y carbonilación, con el objetivo de reducir la formación de rutenio y paladio elemental durante la reacción catalítica. Por otra parte, es interesante evaluar el uso de los ligandos fósforo-nitrógeno como ligandos auxiliares, puesto que su carácter hemilábil podría jugar un rol importante en la estabilización de intermediarios de reacción. Habitualmente se utilizan en una relación 1/1 metal/ ligando auxiliar, ya que un exceso de ligando auxiliar podría ser perjudicial para la reacción catalítica, disminuyendo la actividad del catalizador. Esto debido a que el ligando podría competir con el sustrato por una vacante de coordinación [96]. Para este estudio se utilizó 2-propanol como disolvente y ácido fórmico, ya que estos se consideraron más amigables con el medio ambiente. Los resultados se resumen en la tabla 15.

Tabla 15: Determinación del ligando auxiliar para la reacción de hidrogenación de furfural.

Entrada	Catalizador	Ligando auxiliar	Tiempo (h)	Conversión (%)	Selectividad (furfurilalcohol) (%)
1	Ru4	PPh ₃	1	100	100
2	Ru4	L4	1	24	100
3	Ru4	-	1	24	100

Temperatura: 120°C, **presión:** 40 bar de H₂, **sustrato/catalizador:** 200:1, **sustrato/ácido (HCOOH):** 1:2.

La tabla 15 muestra la actividad catalítica del precatalizador Ru4 en la reacción de hidrogenación de furfural. Los resultados muestran que la presencia de PPh₃ como ligando auxiliar reduce el tiempo de reacción logrando un 100% de conversión después de solo 1 h de reacción. Esto se debe a que bajo las condiciones reductoras de reacción, el ligando PPh₃ contribuye a la estabilización de intermediarios de reacción de rutenio (0), permitiendo que el rutenio pueda oxidarse nuevamente a rutenio (II) (adición oxidante de hidrógeno). Por otra parte, las reacciones llevadas a cabo mediante el uso del ligando L4 como ligando auxiliar y aquella en la que no se utilizó ligando auxiliar, presentaron solo un 24 % de conversión al cabo de una hora. En ambos casos no se observó la presencia de rutenio metálico al final de la reacción catalítica, sin embargo, ésta

resultó ser más lenta que en el caso anterior. Los resultados indican que la mejor alternativa para ser utilizada como ligando auxiliar para esta reacción es la PPh_3 .

6.2.4 Actividad catalítica.

En base a los resultados obtenidos se concluyó que los mejores disolventes y ácidos para estudiar los catalizadores de rutenio que contienen ligandos fósforo-nitrógeno en la reacción de hidrogenación de furfural son: tolueno/ ácido acético, o 2-propanol/ácido fórmico. En ambos casos se utilizó PPh_3 como ligando auxiliar y el complejo Ru4 como catalizador. Los resultados se resumen en las tablas 16 y 17.

Tabla 16: Actividad catalítica para la reacción de hidrogenación de furfural usando el complejo *cis*-dicloro-*cis*-*bis*(*N*-(difenilfosfino)-2-aminopirimidina) rutenio (II) (Ru4) en ácido acético y tolueno como disolvente.

Entrada	Tiempo (min)	Conversión (%)	Selectividad	
			Furfurilalcohol (%)	Otros (%)
1	15	89	75	14
2	20	94	80	14
3	30	100	87	13

Temperatura: 120°C, **presión:** 40 bar de H₂, **solvente:** tolueno, **sustrato/catalizador:** 200:1, **sustrato/ácido (CH₃COOH):** 1:2, **catalizador/ligando auxiliar (PPh₃):** 1:1.

Tabla 17: Actividad catalítica para la reacción de hidrogenación de furfural usando el complejo *cis*-dicloro-*cis*-*bis*(*N*-(difenilfosfino)-2-aminopirimidina) rutenio (II) (Ru4) en ácido fórmico y 2-propanol como disolvente.

Entrada	Tiempo (min)	Conversión (%)	Selectividad	
			Furfurilalcohol (%)	Otros (%)
1	15	100	100	0
2	30	100	100	0

Temperatura: 120°C, **presión:** 40 bar de H₂, **solvente:** 2-propanol, **sustrato/catalizador:** 200:1, **sustrato/ácido (HCOOH):** 1:2, **catalizador/ligando auxiliar (PPh₃):** 1:1.

Como se puede apreciar, cuando se utilizó tolueno y ácido acético se obtuvo un 100% de conversión, con un 87 % de selectividad en la obtención de furfurilalcohol al cabo de 30 min de reacción (tabla 16). Por otra parte, el sistema que utiliza 2-propanol y ácido fórmico mostró un 100 % de conversión y 100% selectividad a furfurilalcohol después de 15 min de reacción (tabla 17). Los resultados obtenidos indican que la mezcla de 2-propanol y ácido fórmico muestra mejores selectividades a furfurilalcohol, por lo cual los demás catalizadores de rutenio (II) serán estudiados bajo estas condiciones de reacción.

6.2.5 Hidrogenación de furfural con complejos de Ru (II) con ligandos P-N.

En este estudio se llevó a cabo la reacción catalítica de hidrogenación de furfural utilizando los complejos de Ru (II) sintetizados previamente. Las condiciones catalíticas utilizadas se resumen en la tabla 18, las cuales corresponden a las condiciones previamente optimizadas. La única diferencia radica en el uso de una relación sustrato catalizador de 1000:1. Esta relación sustrato/catalizador permitirá evaluar los catalizadores con una carga de sustrato elevada y así medir la eficiencia del catalizador.

Tabla 18: Condiciones de reacción para la reacción de hidrogenación de furfural.

Condición.	Cantidad.
Temperatura	120°C
Presión	40 bar H ₂
Volumen	10 mL
Tiempo	2 h
Sustrato/catalizador	1000:1
Sustrato/ácido	1:2
Catalizador/ligando auxiliar	1:1

Los resultados obtenidos para la reacción de hidrogenación de furfural empleando los complejos de Ru (II) con ligandos fósforo-nitrógeno se resumen en la tabla 19.

Tabla 19: Hidrogenación de furfural con complejos de rutenio (II) y ligandos fósforo-nitrógeno.

Entrada	Catalizador	Tiempo (h)	Conversión (%)	Selectividad a furfural alcohol (%)
1	Ru1	2	43	100
2	Ru2	2	36	100
3	Ru3	2	17	100
4	Ru4	2	75	100
5	Ru5	2	56	100
6	Ru8	2	100	100
7	Ru9	2	100	100

Temperatura: 120°C, **presión:** 40 bar de H₂, **solvente:** 2-propanol, **sustrato/catalizador:** 1000:1, **sustrato/ácido (HCOOH):** 1:2, **catalizador/ligando auxiliar (PPh₃):** 1:1.

Como se puede apreciar en la tabla 19, todos los complejos de rutenio (II) con ligandos fósforo-nitrógeno estudiados, son activos como catalizadores en la reacción de hidrogenación de furfural. En general, las reacciones catalíticas de hidrogenación en fase homogénea se ven favorecidas por la presencia de ligandos que contienen grupos dadores de densidad electrónica. Esto debido a que la presencia de este tipo de ligandos facilita la formación de la especie activa del proceso catalítico, la cual corresponde a un hidruro metálico. Además, permite la estabilización del centro metálico durante el transcurso de la reacción catalítica. Los resultados muestran que las actividades son variables

dependiendo del ligando fósforo-nitrógeno utilizado, ya que los ligandos poseen diferentes efectos donores y estéricos.

6.2.5.1 Hidrogenación de furfural con los complejos Ru1 y Ru2.

Según los estudios realizados, la reacción de hidrogenación de furfural es afectada por múltiples efectos: el medio de reacción, el disolvente y la estructura del precatalizador. Este último punto es muy importante y depende del ligando utilizado. Esto debido a que en las reacciones de hidrogenación se ha demostrado que la formación de una especie metal-hidruro es clave para que los catalizadores sean activos y los ligandos juegan un rol importante en su estabilidad.

Cuando un complejo es utilizado como catalizador en reacciones de hidrogenación debe cumplir los siguientes requisitos: 1.- Formar una especie hidruro en una etapa rápida; 2.- El ligando tiene que ser capaz de estabilizar la formación de un hidruro metálico, sin embargo, esta estabilidad debe ser relativa, ya que de lo contrario no será activo como catalizador; 3.- El catalizador debe

ser estable en solución, específicamente durante el paso de eliminación reductiva que ocurre en la etapa final del proceso de hidrogenación. Si el catalizador no cumple estas características, se descompone y la reacción pierde actividad. En las etapas descritas anteriormente el ligando juega un rol fundamental, porque proporciona al catalizador densidad electrónica y efectos estéricos. Aplicando estos criterios intentaremos correlacionar las actividades catalíticas encontradas en el presente estudio.

En los complejos Ru1 y Ru2, tanto los ligandos L1 como L2 contienen puentes alifáticos que unen el grupo piridina con el grupo difenilfosfina. Este tipo de puentes aportan un efecto inductivo capaz de favorecer el efecto dador de los ligandos L1 y L2, el cual aumenta con el largo de la cadena alifática. Según esto, el ligando L2 debe presentar un efecto dador mayor, ya que este contiene un grupo puente etilo (-CH₂-CH₂-) en comparación con el ligando L1 que contiene un grupo puente metilo (-CH₂-).

En los procesos catalíticos el impedimento estérico puede afectar la selectividad de la reacción catalítica, de tal manera, que modificando la estructura del ligando se puede mejorar la regioselectividad y la enantioselectividad. Por otra parte, cuando el impedimento estérico es elevado este puede afectar negativamente la actividad. Esto se debe a que el impedimento estérico que el

ligando aporta al complejo dificulta la interacción del sustrato con el centro metálico perjudicando el proceso de hidrogenación y afectando negativamente la conversión. El efecto estérico que aporta el ligando depende del número de miembros que componen el anillo de coordinación y del ángulo de mordida. Estos dos términos están relacionados, ya que a medida que aumenta el número de átomos que componen el anillo de coordinación también aumenta el ángulo de mordida generando un aumento del impedimento estérico, por lo tanto, es necesario comparar desde este punto de vista la forma de coordinar de los ligandos L1 y L2.

El ángulo de mordida para el complejo Ru1 puede ser estimado a partir de la estructura cristalina obtenida para el complejo Ru3 (anillo quelato de 5 miembros), el que presenta un ángulo P-Ru-N de $80,9^\circ$ (sección 5.1.4.1). Por otra parte, el ángulo de mordida para el complejo Ru2 puede ser estimado a partir del complejo dinuclear de rutenio (II) con el ligandos 2-(etildifenilfosfino)piridina (anillo quelato de 6 miembros) reportado por Costella y col. [81] el que tiene un ángulo P-Ru-N de $92,9^\circ$. Según esto, el complejo Ru2 presenta un ángulo de mordida mayor que el complejo Ru1, esta diferencia se debe a que el ligando L2 conforma un anillo de coordinación de 6 miembros, mientras que el ligando L1 presenta un anillo de coordinación de 5 miembros con el centro metálico. Esto nos indica que el complejo Ru2 presenta un mayor impedimento estérico que el

complejo Ru1. Además, un anillo de coordinación de 6 miembros puede afectar la hemilabilidad del ligando. Esto debido a que un anillo de coordinación más tensionado facilita el proceso de descoordinación del ligando fósforo-nitrógeno. En este caso, un anillo de coordinación de 6 miembros se encuentra menos tensionado que uno de 5 miembros, por lo tanto, la hemilabilidad del ligando L2 debería ser menor a la del ligando L1.

Los resultados catalíticos obtenidos indican que el complejo Ru2 presentó una conversión del 36% mientras que el complejo Ru1, una conversión del 43%. En este caso no se observa mayores diferencias en las actividades reportadas para ambos complejos en la reacción de hidrogenación de furfural, debido a que el error de análisis de muestras en cromatografía gaseosa es de un 3%. Para el complejo Ru2 se esperaba una mayor conversión, ya que contiene al ligando que presenta una mayor capacidad dadora (L2 en comparación a L1), sin embargo, el ligando L2 también presenta un mayor impedimento estérico. Este último factor se contrapone a la capacidad donante del ligando, ya que el impedimento estérico dificulta la interacción del sustrato con el centro de rutenio, además de que en este caso puede afectar negativamente su capacidad hemilábil. Estas características explican porque el complejo Ru2 presenta una conversión más baja de lo esperado en esta reacción. Por otra parte, el complejo Ru1 contiene un ligando que favorece su capacidad dadora y además presenta un

impedimento estérico menor, por lo tanto, este complejo conjuga de mejor manera ambos efectos, igualando o superando levemente los valores de conversión obtenidos con el complejo Ru2.

6.2.5.2 Hidrogenación de furfural con los complejos Ru3 y Ru4.

Estructuralmente los complejos Ru3 y Ru4 son similares, esto queda confirmado por la estructura cristalina obtenida para el complejo Ru3 (sección 5.1.4.1) y los resultados obtenidos mediante resonancia magnética nuclear (sección 5.1.4). Según estos datos ambos complejos presentan una estructura en donde los átomos de cloro y los ligandos fósforo-nitrógeno se encuentran en conformación *cis*. Además, ambos complejos están compuestos por anillos quelatos de 5 miembros, esto indica que ambos complejos presentan ángulos de mordida del orden de los 80° aproximadamente. Todos estos datos nos permiten afirmar que el impedimento estérico aportado por los ligandos L3 y L4 son similares y que, por lo tanto, para poder comparar las conversiones obtenidas por ambos complejos debemos centrarnos en el efecto dador aportado por los ligandos L3 y L4.

Los complejos Ru₃ y Ru₄ están conformados por los ligandos L3 y L4, los que contienen un puente amino que une el grupo difenilfosfina con el grupo piridina o pirimidina. Este tipo de grupos puede aportar densidad electrónica al centro metálico, sin embargo, como el ligando L3 y L4 presentan el mismo grupo puente la diferencia de las capacidades donoras entre ambos ligandos estarán relacionadas con el grupo piridina y pirimidina. En este sentido, el ligando L4 tiene un mayor efecto dador que el ligando L3, ya que el ligando L4 contiene un grupo pirimidina. La característica del fragmento pirimidina es que tiene dos átomos de nitrógeno coordinantes dentro un anillo conjugado de seis átomos. Esto favorece la capacidad dadora de densidad electrónica del ligando. Además, los dos átomos de nitrógeno de la pirimidina pueden favorecer la hemilabilidad del ligando, ya que estos generan dos posibilidades de coordinación. Según lo antes mencionado, el complejo Ru₄ presenta un efecto electrónico mayor que el complejo Ru₃. Esto favorece el proceso de hidrogenación puesto que un mayor efecto dador genera una mayor actividad del catalizador. Los resultados catalíticos indican que esto es correcto, puesto que los valores de conversión obtenidos para los complejos Ru₃ y Ru₄ fueron de 17% y 75% respectivamente. Estos resultados sugieren que para ligandos fósforo-nitrógeno que presentan ángulos de mordida similares (mismo efecto estérico) el efecto dador del ligando favorece la reacción de hidrogenación de furfural.

6.2.5.3 Conversión y características estructurales de los complejos Ru1, Ru2, Ru3 y Ru4.

La tabla 20 muestra los valores de conversión para los complejos Ru1, Ru2, Ru3 y Ru4 ordenados según los porcentajes de conversión obtenidos. Además, se muestran las características estructurales de cada complejo con la finalidad de establecer una comparación entre ambos parámetros.

Si comparamos los complejos Ru1, Ru2 y Ru3, podemos apreciar que todos ellos presentan un grupo piridina y difenilfosfina en la estructura de sus ligandos, sin embargo, la principal diferencia entre ellos es el grupo puente. Si analizamos los resultados obtenidos en la tabla 20, podemos apreciar que los complejos Ru1 y Ru2 presentan mejores valores de conversión que el complejo Ru3, esto quiere decir que el puente amino no presenta un efecto apreciable en el proceso catalítico y que, por lo tanto, la presencia de puentes alifáticos es más beneficiosa para mejorar la actividad del catalizador. También debemos recordar que el efecto electrónico que puede aportar el ligando L2 al complejo Ru2, se ve disminuido, debido al efecto estérico que presenta este ligando. Esto se debe a que el complejo Ru2 presenta un anillo quelato de 6 miembros y un ángulo de mordida (estimado) de alrededor de 90° , en comparación a los complejos Ru1 y Ru3 que presentan anillos quelatos de 5 miembros y ángulos de mordida del

orden de los 80°. A pesar de esto, el complejo Ru2 presenta mejores resultados que el complejo Ru3, debido a que la combinación del efecto electrónico y estérico del complejo Ru2 son mejores.

Los complejos Ru1, Ru3 y Ru4 tiene ángulos de mordida de alrededor de 80°, esto debido a que todos ellos presentan anillos quelatos de 5 miembros. Si intentamos relacionar este parámetro con la actividad obtenida, podemos decir que estos no guardan relación, ya que, para magnitudes muy cercanas del ángulo de mordida, la conversión varía significativamente entre cada complejo estudiado (tabla 20). Si observamos el complejo Ru4 podemos decir que este presenta la mejor *performance* en el proceso catalítico de hidrogenación de furfural. Esto se debe a que este complejo está constituido por el ligando L4, el cual tiene un fragmento pirimidina. La presencia de este fragmento permite mejorar el efecto dador de este ligando por sobre el efecto de los puentes alifáticos y del puente amino presentes en los complejos Ru1 y Ru3 respectivamente. Podemos decir, que para este grupo de complejos los valores de conversión se ven afectados por el efecto dador de los ligandos, haciendo que este factor sea predominante por sobre el efecto estérico.

Tabla 20: Relación entre los valores de conversión y las características estructurales de los complejos Ru1, Ru2, Ru3 y Ru4.

Precatalizador	Ligando	Conversión (%)	Grupo que contiene al átomo de nitrógeno coordinante	Grupo puente	Anillo quelato (número de átomos)	Angulo de mordida estimado (°)
<p>Ru4</p>	<p>L4</p>	75	Pirimidina	Amino	5	80*
<p>Ru1</p>	<p>L1</p>	43	Piridina	Metilo	5	80*
<p>Ru2</p>	<p>L2</p>	36	Piridina	Etilo	6	90*
<p>Ru3</p>	<p>L3</p>	17	Piridina	Amino	5	80,9

*Valor estimados para el ángulo de mordida P-Ru-N [81].

6.2.5.4 Hidrogenación de furfural con los complejos Ru5, Ru8 y Ru9.

El complejo Ru5 está conformado por el ligando L5, el que presenta una doble sustitución del grupo amino con dos grupos difenilfosfina. Se esperaba que el ligando L5 actuara como un ligando tridentado (P-N-P), sin embargo, la extensión del fragmento piridínico con una cadena carbonada no le confirió a este fragmento del ligando el largo suficiente para permitir la coordinación deseada. Esto genera que la actividad del complejo Ru5 no pueda ser comparada con el resto de los complejos estudiados, ya que en este caso el efecto de coordinación es producido por una difosfina. A pesar de esto, podemos decir que el complejo Ru5 presenta un buen valor de conversión y que en una nueva propuesta se podrían estudiar ligandos difosfina en la reacción de hidrogenación de furfural y compararlos con los ligandos fósforo-nitrógeno reportados en este estudio.

Por otra parte, los complejos Ru8 y Ru9 son los que muestran mejores resultados en la reacción de hidrogenación de furfural obteniendo un 100% de conversión y un 100% de selectividad en la obtención de furfuralalcohol. Tanto el ligando L8 como L9 actúan como ligandos tridentados (N-P-N) donde un átomo de fósforo y dos átomos de nitrógeno entregan densidad electrónica al centro metálico. Esta forma de coordinar permite que los ligandos cloro y PPh₃ actúen como ligandos lábiles, facilitando la formación del hidruro metálico y la

aproximación del sustrato al centro de rutenio. Una discusión más detallada de la acción de los complejos Ru8 y Ru9 se realiza en la sección 6.2.5.5.

6.2.5.5 Hidrogenación de furfural con los complejos Ru8 y Ru9.

A partir de los experimentos realizados previamente, se determinó que los mejores precatalizadores para la reacción de hidrogenación de furfural son los complejos Ru8 y Ru9. Es por esto, que se estudió el tiempo en que estos precatalizadores logran obtener el máximo de conversión, para posteriormente determinar, si estos son efectivos catalizadores cuando se aumenta la relación sustrato catalizador. Para esto, se estudiaron ambos precatalizadores empleando relaciones sustrato/catalizador de 2000/1 y 3000/1. Los resultados obtenidos se resumen en la tabla 21.

Tabla 21: Hidrogenación de furfural con los complejos Ru8 y Ru9 a distintas cargas sustrato/catalizador.

Entrada	Catalizador	Relación sus/cat*	Tiempo (h)	Conversión (%)	Selectividad a furfuralalcohol (%)	TON	TOF (h ⁻¹)
1	Ru8	1000	1	100	100	1000	1000
2	Ru9	1000	1	100	100	1000	1000
3	Ru8	2000	1	100	100	2000	2000
4	Ru9	2000	1	100	100	2000	2000
5	Ru8	3000	1	100	100	3000	3000
6	Ru9	3000	1	73	100	2190	2190

Temperatura: 120°C, **presión:** 40 bar de H₂, **solvente:** 2-propanol, **sustrato/catalizador:** *, **sustrato/ácido (HCOOH):** 1:2, **catalizador/ligando auxiliar (PPh₃):** 1:1.

Los resultados obtenidos (tabla 21) indican ambos precatalizadores presentan una conversión del 100% cuando se utilizan relaciones sustrato/catalizador de 1000/1 y 2000/1 luego de una hora de reacción. Distinto es el resultado cuando se utiliza una relación sustrato/catalizador de 3000/1. Para esta relación sustrato/catalizador, el complejo Ru8 presenta una conversión del 100%, mientras que el catalizador Ru9 un 73 %.

Un catalizador es activo en una reacción química cuando es capaz de estabilizar intermediarios de reacción sin descomponerse durante el proceso catalítico. En el caso de los complejos de rutenio (II) con ligandos fósforo-

nitrógeno (Ru1, Ru2, Ru3 y Ru4) el proceso catalítico se ve favorecido por la hemilabilidad de estos ligandos, ya que uno de los brazos se descoordina del centro metálico para posteriormente coordinarse nuevamente y mantener de esta manera la estabilidad del catalizador durante la reacción catalítica. Los complejos que contienen los ligandos L8 y L9 del tipo N-P-N presentan una mayor estabilidad que los complejos que contienen ligandos P-N. Esto se debe a que los ligandos L8 y L9 son ligandos tridentados y por lo tanto, presentan un efecto quelato mayor que el de los ligandos P-N bidentados. Esto quiere decir, que un mayor número de átomos coordinantes en un ligando entregara una mayor estabilidad al complejo que lo contiene en comparación con un ligando que tiene un menor número de átomos coordinantes.

La estabilidad que pueden entregar los ligandos L8 y L9 al complejo es elevada, ya que estos no solamente son ligandos tridentados, sino que también forman dos anillos de 5 miembros con el metal central. Como se mencionó anteriormente, dos criterios son de importancia, la capacidad donante del ligando y el efecto estérico que este puede entregar al centro metálico. Los complejos Ru8 y Ru9 conjugan estos dos criterios. Primeramente, los ligandos L8 y L9 estabilizan el centro metálico mediante la entrega de densidad electrónica. Esto guarda relación directa con el efecto quelato que estos ligandos presentan. Por otra parte, el efecto estérico que entrega el ligando (L8 o L9) al complejo (Ru8 o

Ru9) se limita solamente a una cara del complejo. Esto se puede apreciar de mejor manera en la estructura cristalina del complejo Ru9 (figura 20), en donde la interacción del sustrato con el centro metálico se generará por la zona que comprende los dos átomos de cloro y el ligando PPh₃. En este caso los átomos de cloro permitirán la formación del hidruro metálico (sección 6.2.6; figura 23), mientras que el ligando PPh₃ puede generar una vacante de coordinación para permitir la interacción del metal con el sustrato.

6.2.6 Posible mecanismo para la reacción de hidrogenación de furfural con complejos de Ru (II) con ligandos P-N y ligandos N-P-N.

Los complejos de rutenio (II) con ligandos fósforo-nitrógeno en la reacción de hidrogenación de furfural han demostrado ser efectivos como catalizadores. Sin embargo, un resultado interesante es la elevada selectividad en la obtención de furfuralalcohol (tabla 19). Como se mencionó en la sección 1.4, la producción de furfuralalcohol consume aproximadamente el 65% del furfural producido a nivel mundial y su principal uso es en la fabricación de resinas [32]. La producción industrial de este compuesto presenta rendimientos que van entre un 70% y 90%

[9], es por esto, que elevados valores de conversión y sobre todo de selectividad son de gran importancia.

El furfural es un compuesto plataforma, ya que presenta un grupo aldehído en su estructura, el que puede ser hidrogenado mediante el uso de catalizadores. Este hecho nos ayuda a explicar la elevada selectividad de los catalizadores de rutenio utilizados. Diversos grupos de trabajo han empleado catalizadores de rutenio en fase homogénea para promover la hidrogenación de cetonas y aldehídos con elevadas conversiones y selectividades en la obtención de productos de hidrogenación [97-103]. Los resultados obtenidos nos permiten proponer un mecanismo para la hidrogenación de furfural con catalizadores de rutenio en fase homogénea (figura 24). En un primer paso, se requiere de la formación de la especie catalíticamente activa la cual corresponde a la especie rutenio-hidruro (especie 1) [88,104]. La formación de esta especie se obtiene por la reacción de hidrógeno molecular y el precatalizador de rutenio. En este caso, el hidrógeno experimenta una ruptura heterolítica formando un ion hidruro y un protón. Este procedimiento se ve favorecido por el efecto dador de los ligandos fósforo-nitrógeno, los que contribuye a que los ligandos cloruro, reaccionen con un protón formado ácido clorhídrico. En un segundo paso, se propone la descoordinación del átomo de nitrógeno del grupo piridina [105] lo que permite la interacción del grupo aldehído con el centro metálico (especie 2) [88, 106]. La

interacción del grupo aldehído con el centro metálico se realizará mediante el átomo de oxígeno del grupo aldehído (especie 3), para posteriormente promover la inserción de un átomo de hidrógeno en la molécula de furfural [106-109]. En este punto una conformación *cis* de los cloros del complejo permite la formación de la especie catalíticamente activa rutenio-hidruro con los hidruros en posición *cis*. Esta estructura favorece el proceso de hidrogenación, ya que los hidruros se encuentran en una posición favorables para el proceso de hidrogenación. Por otra parte, la formación de la especie rutenio-hidruro en conformación *trans* no impide que el complejo sea activo en la reacción de hidrogenación de furfural, pero si implica una mayor dificultad para llevar a cabo el proceso de hidrogenación, ya que esta conformación es menos favorable para la transferencia del átomo de hidrógeno al sustrato [88].

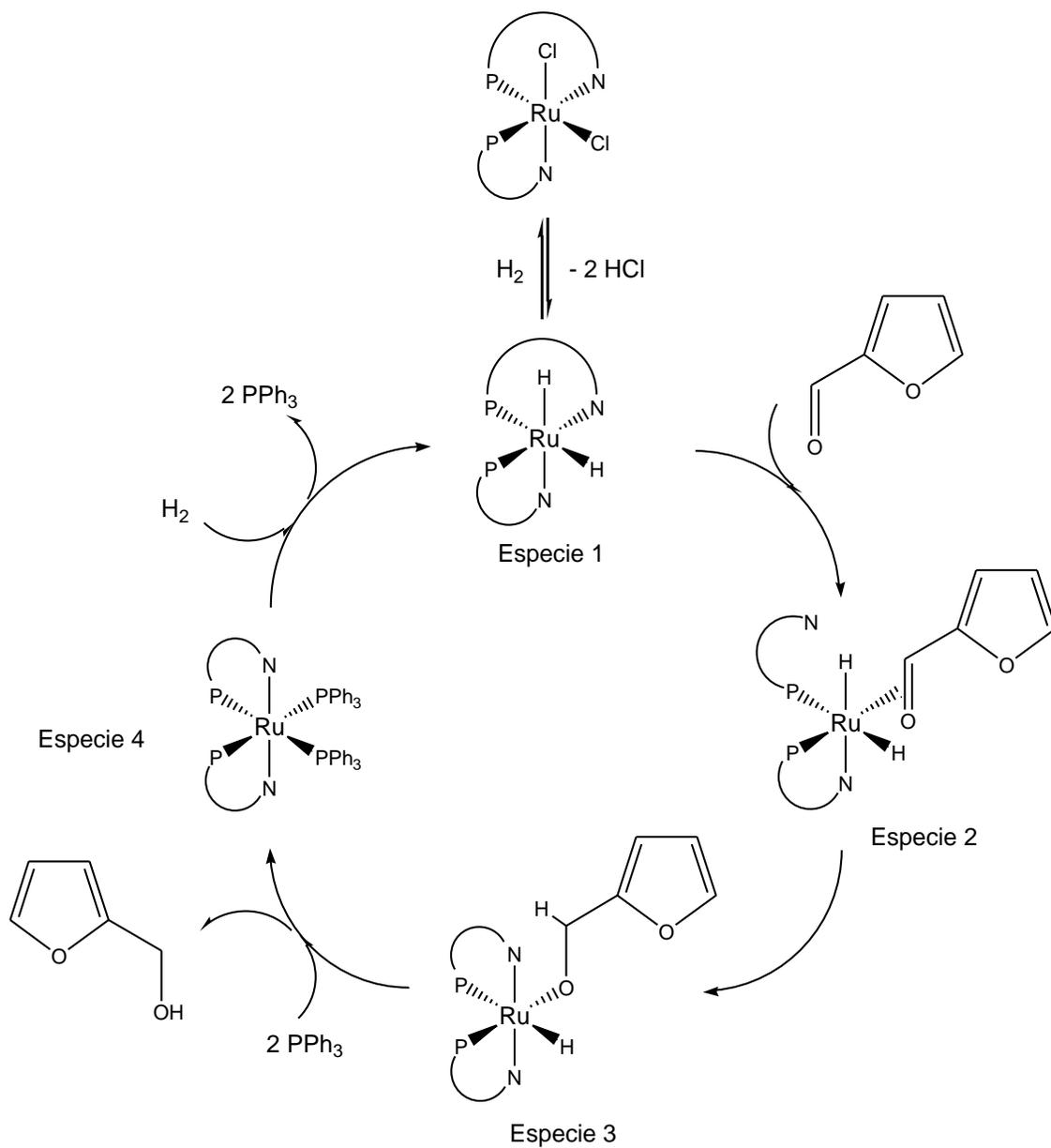


Figura 24: Ciclo catalítico propuesto para la reacción de hidrogenación de furfural con complejos de Ru (II) y ligandos fósforo-nitrógeno.

Posteriormente, a partir de la especie 3, se genera la transferencia del segundo átomo de hidrógeno y la eliminación reductiva de furfuralalcohol [88]. Este paso es seguido por el ingreso de dos equivalentes del ligando auxiliar PPh_3 , los que permiten la estabilización del intermediario 4 correspondiente a una especie de rutenio 0. Finalmente se regenerará la especie catalíticamente activa (especie 1) mediante la adición oxidante de hidrógeno.

El mecanismo propuesto para los complejos de rutenio (II) con ligandos N-P-N tridentados (figura 25) muestra una ligera diferencia, ya que el ligando N-P-N no actúa como ligando hemilábil. Considerando que el precatalizador contiene un ligando PPh_3 en la primera esfera de coordinación, se propone que este ligando generara una vacante coordinativa mediante su descordinación del centro metálico. El mecanismo propuesto para la reacción catalítica de hidrogenación de furfural se describe a continuación: el primer paso de la reacción catalizada es la formación de un dihidruro de rutenio por reacción con hidrógeno molecular (especie 1) [88, 104]. En este caso, el efecto dador del ligando N-P-N favorece la formación de la especie catalíticamente activa rutenio-hidruro mediante una ruptura heterolítica de la molécula de hidrógeno generando dos moles de ácido clorhídrico. De igual manera que en el caso de los complejos de rutenio (II) con ligandos fósforo-nitrógeno, la estructura del precatalizador de rutenio (II) con ligandos N-P-N presentan una conformación *cis* respecto de los ligandos cloros

presentes en la estructura (estructura cristalina sección 5.1.7.3). Esto permitirá la formación de la especie rutenio hidruro en conformación *cis*. Posteriormente, el ligando PPh₃ se descoordina del centro metálico permitiendo la interacción del sustrato con el centro de rutenio mediante el doble enlace del grupo carbonilo del aldehído (especie 2) [88, 106]. Luego, la interacción del sustrato con el centro metálico se realizará mediante el átomo de oxígeno del grupo aldehído (especie 3), para posteriormente transferir un átomo de hidrógeno al carbono del grupo carbonilo [106-109]. A partir de la especie 3, se genera la transferencia del segundo átomo de hidrógeno y la eliminación reductiva del producto furfuralcohol [88]. Este paso es seguido por el ingreso de dos equivalentes del ligando auxiliar PPh₃, los que permiten la estabilización del intermediario 4 correspondiente a una especie de rutenio 0. Finalmente se regenerará la especie catalíticamente activa (especie 1) mediante la adición oxidante de hidrógeno y la pérdida de un ligando PPh₃.

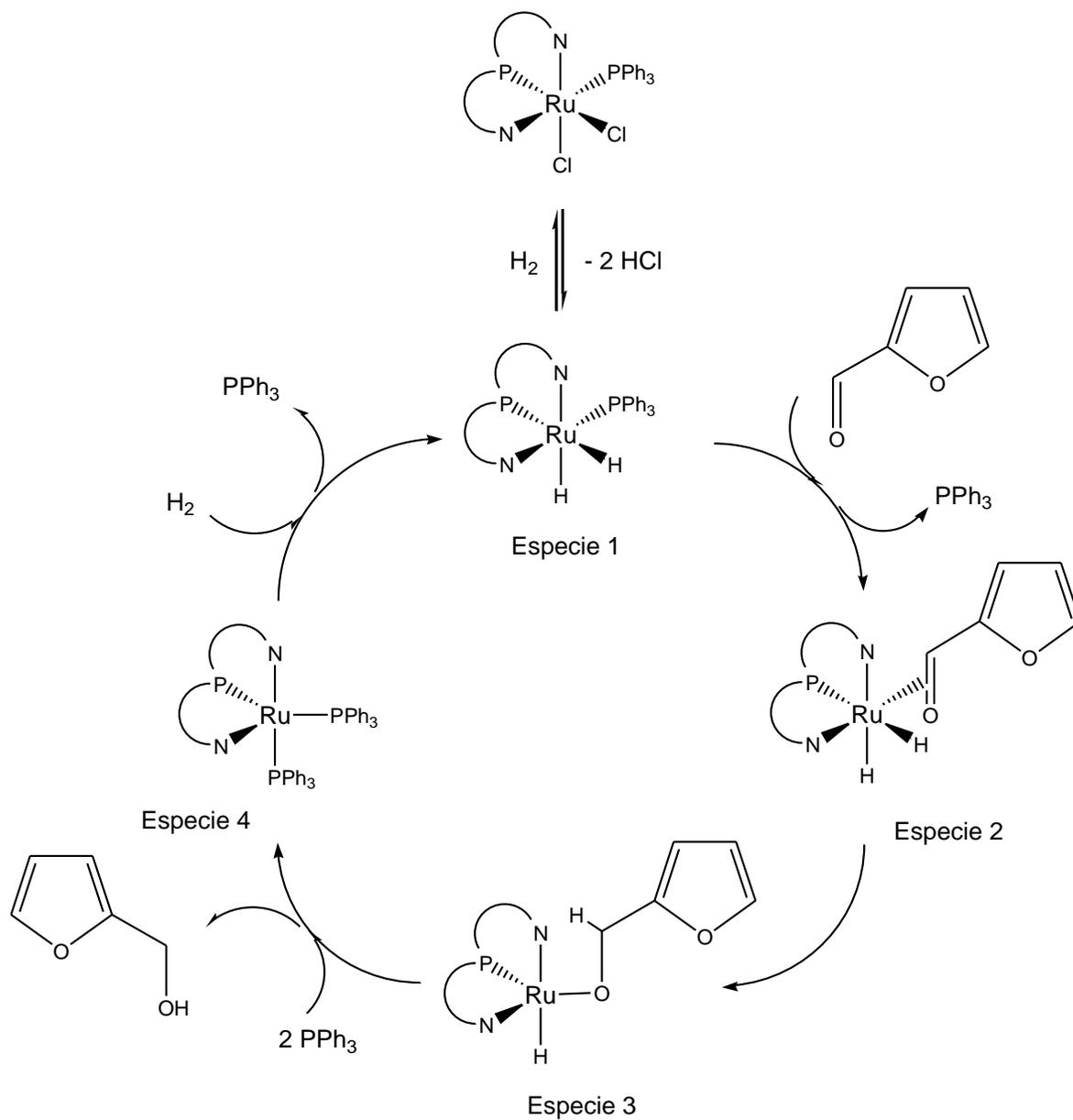


Figura 25: Ciclo catalítico propuesto para la reacción de hidrogenación de furfural con complejos de Ru (II) y ligandos tridentados N-P-N.

Para corroborar la formación de la especie rutenio-hidruro se tomó una muestra de reacción catalítica en la que se utilizó el precatalizador *cis*-dicloro(1-fenil-*N,N'*-di(piridin-2-il)diaminofosfina)(trifenilfosfino)rutenio (II) (Ru9) y se analizó mediante resonancia magnética nuclear de protones (benceno- d^6) con la finalidad de pesquisar la presencia de un hidruro metálico. Los resultados se muestran en el espectro de protones de la figura 26. En esta, se registra una señal poco resuelta con un desplazamiento químico de -14,45 ppm correspondiente a un hidruro metálico formado en el medio de reacción a partir del precatalizador de rutenio (II) Ru9 [110, 111]. Esta información respalda el mecanismo propuesto mediante el uso de los precatalizadores de rutenio (II) con ligandos N-P-N, particularmente la formación de la especie 1 (figura 25) que es el catalizador para la reacción de hidrogenación de furfural.

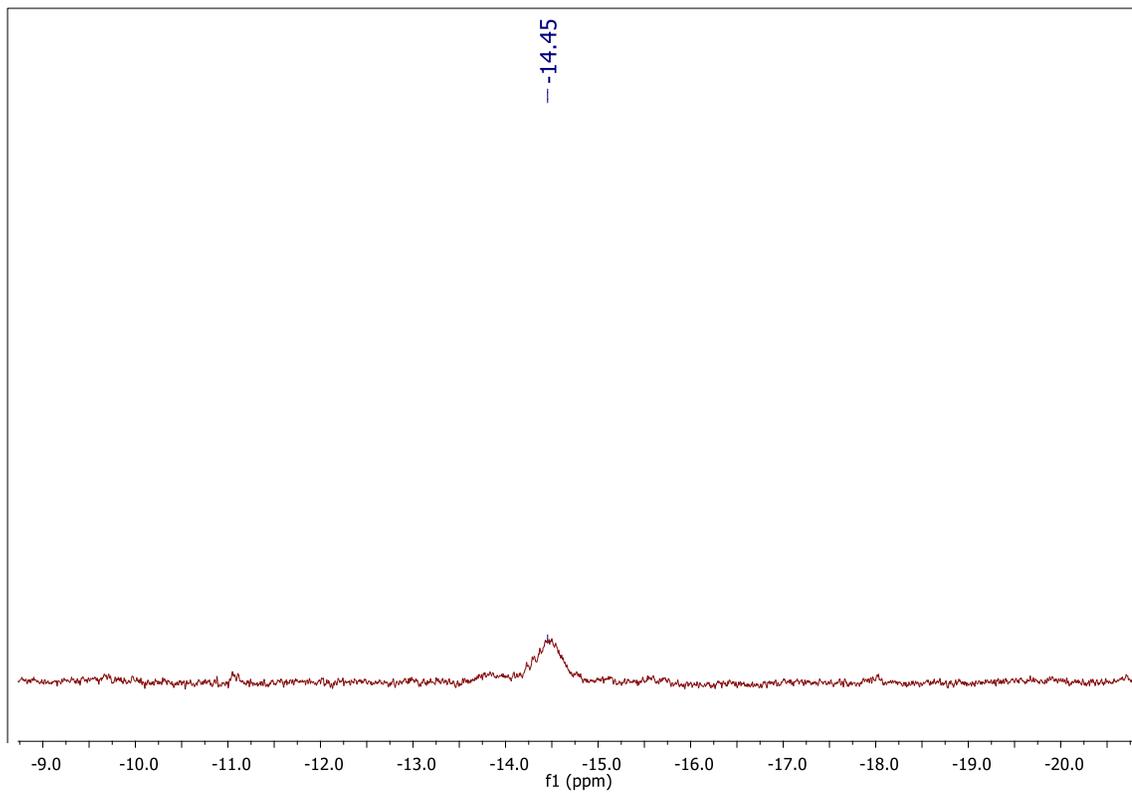


Figura 26: Espectro de resonancia magnética nuclear de protones para el hidruro metálico obtenido a partir del complejo *cis*-dicloro(1-fenil-*N,N'*-di(piridin-2-il)diaminofosfina)(trifenilfosfino)rutenio (II) (Ru9) determinado *insitu*.

6.3 Hidrogenación de furfural con complejos de paladio (II).

Para la reacción de hidrogenación de furfural con complejos de paladio (II) que contienen ligandos fósforo-nitrógeno se emplearon las condiciones previamente descritas para la utilización de los complejos de rutenio (II) con ligandos fósforo-nitrógeno en el estudio de esta reacción. La única diferencia radica en que se utilizó una temperatura de 100 °C en lugar de 120 °C. Esto se debe a que el uso de paladio (II) requiere temperaturas moderadas, ya que bajo temperaturas elevadas se promueve su reducción a paladio metálico (Pd⁰). Las condiciones catalíticas empleadas para este estudio se resumen en la tabla 22.

Tabla 22: Condiciones de reacción para la reacción de hidrogenación de furfural.

Condición.	Cantidad.
Temperatura	100°C
Presión	40 bar H ₂
Volumen	10 mL
Tiempo	2 h
Acido	HCOOH / CH ₃ COOH
Sustrato/catalizador	1000:1
Sustrato/ácido	1:2
Catalizador/ligando auxiliar	1:1

Los resultados obtenidos para la reacción de hidrogenación de furfural con complejos de paladio (II) y ligandos fósforo-nitrógeno se muestran en la tabla 23 y la tabla 24.

Tabla 23: Hidrogenación de furfural con complejos de paladio (II) y ligandos fósforo-nitrógeno en ácido fórmico y 2-propanol como disolvente.

Entrada	Catalizador	Tiempo (h)	Conversión (%)	Selectividad (%)
1	Pd1	2	0	0
2	Pd2	2	0	0
3	Pd3	2	0	0
4	Pd4	2	0	0
5	Pd5	2	0	0
6	Pd6	2	0	0
7	Pd7	2	0	0

Temperatura: 100°C, **presión:** 40 bar de H₂, **solvente:** 2-propanol, **sustrato/catalizador:** 1000:1, **sustrato/ácido (HCOOH):** 1:2, **catalizador/ligando auxiliar (PPh₃):** 1:1.

Tabla 24: Hidrogenación de furfural con complejos de paladio (II) y ligandos fósforo-nitrógeno en ácido acético y 2-propanol como disolvente.

Entrada	Catalizador	Tiempo (h)	Conversión (%)	Selectividad (%)
1	Pd1	2	0	0
2	Pd2	2	0	0
3	Pd3	2	0	0
4	Pd4	2	0	0
5	Pd5	2	0	0
6	Pd6	2	0	0
7	Pd7	2	0	0

Temperatura: 100°C, **presión:** 40 bar de H₂, **solvente:** 2-propanol, **sustrato/catalizador:** 1000:1, **sustrato/ácido (CH₃OOH):** 1:2, **catalizador/ligando auxiliar (PPh₃):** 1:1.

Los complejos de paladio (II) con ligandos fósforo-nitrógeno no son activos como catalizadores para la reacción de hidrogenación de furfural bajo las condiciones descritas, ya que estos presentaron descomposición, la cual se corroboró por la presencia de paladio metálico en el fondo del reactor. Debido a esto, estos catalizadores fueron estudiados a menores temperaturas (80°C) donde no se presentó descomposición en todos los casos. Sin embargo, los resultados catalíticos no mejoraron, es decir, bajo este cambio de temperatura no hubo reacción.

Debido a los resultados obtenidos no es correcto hacer un análisis de la estructura de cada complejo o de la influencia de cada ligando en términos de efectos dadores o estéricos, principalmente porque las condiciones utilizadas para estudiar la reacción de hidrogenación de furfural con estos precatalizadores son las mismas que se emplearon para el estudio de esta reacción con los catalizadores de rutenio (II). Los catalizadores de paladio (II) demostraron ser inestables bajo las condiciones de reacción utilizadas, es decir, el catalizador se descompuso durante el transcurso de la reacción, debido al medio altamente reductor. Esto indica que los ligandos fósforo-nitrógeno no estabilizan al centro metálico de paladio (II) y por lo tanto, el precatalizador se descompone. Lo correcto sería continuar con el estudio de estos precatalizadores mejorando las condiciones de reacción para lograr determinar la influencia del metal utilizado y los ligandos empleados en su obtención.

7. Conclusión.

1.- Se realizó una nueva metodología de síntesis para el ligando L1. Además, se realizaron mejoras en la síntesis de los ligandos L3, L4, L5, L7, L8 y L9, las que involucraron mejoras en los rendimientos, pureza y tiempos de reacción.

2.- Se logró la síntesis de los complejos Ru3, Ru4, Ru5 y Pd5, los que no se encontraban descritos en la literatura. Para los demás complejos de Ru (II) y Pd (II) se logró una metodología de síntesis rápida y simple, que permite la obtención de estos compuestos con buenos rendimientos y a tiempos cortos de reacción.

3.- En el caso de los complejos Ru3 y Ru9 se logró la obtención de sus estructuras cristalinas mediante difracción de rayos x. Esto resultó ser de suma importancia, debido a que se logró establecer una relación entre las estructuras cristalinas obtenidas y los datos de resonancia magnética nuclear de protones y fósforo.

4.- Los complejos Ru1, Ru3 y Ru4 presentan conformación *cis* respecto de los ligandos fósforo-nitrógeno y de los átomos de cloro del complejo, mientras que el complejo Ru2 presenta conformación *trans* respecto de los ligandos fósforo-nitrógeno y cloros. Por otra parte, la estructura cristalina del complejo Ru9 y los datos de resonancia magnética nuclear, nos permitió afirmar que los complejos Ru8 y Ru9 presentan la misma estructura.

5.- Los complejos de rutenio (II) que presentan ligandos fósforo-nitrógeno con un anillo quelato de 5 miembros formaron una estructura de conformación *cis*. Por otra parte, el ligando que formó anillos quelatos de 6 miembros con el centro metálico presentó conformación *trans*. Esto se debe a que el ligando que forma un anillo quelato de 6 miembros (L2) presenta un impedimento estérico que favorece la coordinación del ligando de forma *trans*.

6.- La determinación de las mejores condiciones catalíticas encontradas para la reacción de hidrogenación de furfural se realizó utilizando el complejo Ru4. Los resultados obtenidos, indican que el mejor sistema encontrado corresponde a las siguientes condiciones de reacción: temperatura: 120 °C; presión: 40 bar; solvente: 2-propanol; ácido: ácido fórmico; relación sustrato/ácido: 1:2; relación catalizador/ligando auxiliar: 1:1.

7.- La reacción de hidrogenación de furfural con complejos de rutenio (II) con ligandos fósforo-nitrógeno requiere del uso de PPh_3 como ligando auxiliar, ya que este ligando mejora los valores de conversión. Esto se debe a que este es un ligando lábil que estabiliza intermediarios de reacción facilitando el proceso de hidrogenación.

8.- La presencia de un medio de reacción ácido favorece el proceso de hidrogenación. El ácido fórmico (HCOOH) y ácido acético (CH_3COOH) son ácidos débiles que no facilitan la hidrogenación del anillo furánico, sin embargo, pueden permitir la activación del grupo aldehído del furfural.

9.- Utilizando los complejos de rutenio (II) Ru1, Ru2, Ru3, Ru4, Ru5, Ru8 y Ru9, se realizó un estudio catalítico empleando una relación sustrato/catalizador 1000:1 obteniéndose como único producto furfurilalcohol. Por otra parte, los complejos de paladio (II) Pd1, Pd2, Pd3, Pd4, Pd5, Pd6 y Pd7 fueron estudiados utilizando las mismas condiciones de reacción para la hidrogenación de furfural con complejos de rutenio (II). Como resultado estos complejos no fueron activos.

10.- De los resultados obtenidos se determinó que los ligandos dadores fósforo-nitrógeno entregan a rutenio (II), propiedades electrónicas y estéricas que favorecen el proceso de hidrogenación. Para el uso de paladio (II), los ligandos fósforo-nitrógeno no logran estabilizar el centro metálico generándose la descomposición del catalizador bajo las condiciones de reacción estudiadas.

11.- Los precatalizadores de rutenio (II) que contienen ligandos fósforo-nitrógeno con mayor capacidad dadora de densidad electrónica aumentan significativamente los valores de conversión, ya que estabilizan apropiadamente el centro metálico en el medio de reacción.

12.- En los precatalizadores de rutenio (II) que contienen ligandos fósforo-nitrógeno que presentan puentes que unen los grupos piridina y difenilfosfina del tipo metilo y etilo, se ve favorecida la capacidad dadora del ligando por sobre los puentes de tipo amino. Por otra parte, la presencia de un grupo pirimidina mejora mucho más las propiedades electrónicas, además de favorecer la hemilabilidad del ligando fósforo-nitrógeno. Esto genera mejoras en los valores de conversión.

13.- La presencia de un ligando tridentado como los ligandos L8 y L9 coordinados a centros metálicos de rutenio (II), confieren mejores propiedades electrónicas y estéricas que el uso de dos ligandos fósforo-nitrógeno bidentados.

14.- Los complejos Ru8 y Ru9 fueron estudiados en la reacción de hidrogenación de furfural con relaciones sustrato catalizador de 2000/1 y 3000/1. Bajo estas relaciones sustrato/catalizador los complejos Ru8 y Ru9 siguen teniendo una alta actividad y selectividad, llegando a obtener un 100% de conversión y un 100% de selectividad en la obtención de furfuralalcohol.

15.- Mediante resonancia magnética nuclear de protones fue posible establecer que la especie activa de la reacción catalítica es un hidruro metálico, observándose una señal en el espectro de resonancia magnética nuclear de protones en -14,45 ppm.

8. Bibliografía.

- [1] G. Huber, S. Iborra, A. Corma. *Chemical Reviews* 106, (2006), 4044-4098.
- [2] D. Alonso, J. Bond, J. Dumesic. *Green Chemistry* 12, (2010), 1493-1513.
- [3] Y. Zhang. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology* 35, (2008), 367-375.
- [4] C. Wyman. *Biotechnology Progress* 19, (2003), 254-262.
- [5] K. Tekin, S. Karagöz, S. Bektaş. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 40, (2014), 673-687.
- [6] M. Climent, A. Corma, S. Iborra. *Green Chemistry* 16, (2014), 516-547.
- [7] P. Gallezot. *Chem. Soc. Rev.* 41, (2012), 1538-1558.
- [8] M. Dusselier, M. Mascal, B. Sels. *Topics in Current Chemistry* 353, (2014), 1-40.
- [9] X. Li, P. Jia, T. Wang. *ACS Catalysis* 6, (2016), 7621-7640.
- [10] T. Werpy, G. Petersen, A. Aden, J. Bozell, J. Holladay, J. White, A. Manheim, D. Eliot, L. Lasure, S. Jones. U.S. Department of Energy: Washington, DC, Ft. Belvoir Defense Technical Information Center. 1 ed. 2004.
- [11] K. Yan, G. Wu, T. Lafleur, C. Jarvis. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 38, (2014), 663-676.
- [12] J. Chheda, G. Huber, J. Dumesic. *Angewandte Chemie International Edition* 46, (2007), 7164-7183.
- [13] Y. Jiang, X. Wang, Q. Cao, L. Dong, J. Guan, X. Mu. In *Sustainable Production of Bulk Chemicals*. Springer: Dordrecht, The Netherlands. 1 ed. 2016.
- [14] K. Yan, A. Chen. *Energy* 58, (2013), 357-363.
- [15] S. Liu, Y. Amada, M. Tamura, Y. Nakagawa, K. Tomishige. *Green Chemistry*. 16, (2014), 617-626.
- [16] F. Schueth, G. Wang. (2017), PCT/EP2017/063012.
- [17] W. Gong, C. Chen, H. Zhang H. *Molecular Catalysis* 429, (2017), 51-59.
- [18] K. Yan, A. Chen. *Fuel* 115, (2014), 101-108.
- [19] W. Gong, C. Chen, R. Fan, H. Zhang, G. Wang, H. Zhao. *Fuel* 231, (2018), 165-171.
- [20] Y. Gao, S. Jaenicke, G. Chuah. *Applied Catalysis A: General* 484, (2014), 51-58.
- [21] Y. Dongdong, R. Hangxing, L. Chuang, L. Jinxuan, L. Changhai. *Chinese Journal of Catalysis* 39, (2018), 319–326.
- [22] M. Dohade, P. Dhepe. *Green Chemistry* 19, (2017), 1144-1154.

- [23] F. Huang, W. Li, Q. Lu, X. Zhu. *Chemical Engineering and Technology* 33, (2010), 2082-2088.
- [24] M. Lesiak, M. Binczarski, S. Karski, W. Maniukiewicz, J. Rogowski, E. Szubiakiewicz, J. Berłowska, P. Dziugan, I. Witońska. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 395, (2014), 337-348.
- [25] Q. Yuan, D. Zhang, L. Haandel, F. Ye, T. Xue, E. Hensen, Y. Guan. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 406, (2015), 58-64.
- [26] M. Taylor, L. Durndell, M. Isaacs, C. Parlett, K. Wilson, A. Lee, G. Kyriakou. *Applied Catalysis B: Environmental* 180, (2016), 580-585.
- [27] A. Merlo, V. Vetere, J. Ruggera, M. Casella. *Catalysis Communications* 10, (2009), 1665-1669.
- [28] Y. Zhao. *Environmental Chemistry Letters* 12, (2013), 185-190.
- [29] K. Fulajtárova, T. Soták, M. Hronec, I. Vávra, E. Dobročka, M. Omastová. *Applied Catalysis A: General* 502, (2015), 78-85.
- [30] S. Srivastava, P. Mohanty, J. Parikh, A. Dalai, S. Amritphale, A. Khare. *Chinese Journal of Catalysis* 36, (2015), 933-942.
- [31] H. Hoydonckx, W. Van Rhijn, D. De Vos, P. Jacobs. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* 16, (2007), 285-313.
- [32] J. Brydson. *Plastics Materials*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 7 ed. (1999), 810-813.
- [33] S. Lühr, J. Holz, A. Börner. *ChemCatChem* 3, (2011), 1708-1730.
- [34] H. Werner. *Dalton Transactions* 20, (2003), 3829-3837.
- [35] M. Zubiri, J. Woollins. *Comments on Inorganic Chemistry* 24, (2003), 189-252.
- [36] C. Borràs, P. Elías-Rodríguez, A. Carmona, I. Robina, O. Pàmies, M. Diéguez. *Organometallics* 37, (2018), 1682-1694.
- [37] B. Rokade, P. Guiry. *ACS Catalysis* 8, (2017), 624-643.
- [38] K. Wajda-Hermanowicz, A. Kochel, R. Wróbel. *Journal of Organometallic Chemistry* 860, (2018), 30-48.
- [39] G. Abarca. Memoria para optar al grado de Doctor en Química, Chile, Universidad de Chile, 2013.
- [40] P. Mohanty, K. Pant, S. Naik, J. Parikh, A. Hornung, J. Sahu. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 38, (2014), 131-153.
- [41] X. Wang, R. Xiao, J. Ai, M. Cai. *Journal of Chemical Research* 41, (2017), 576-580.
- [42] Z. Maeno, T. Mitsudome, T. Mizugaki, K. Jitsukawa. *Catalysis Science and Technology* 7, (2017), 3205-3209.
- [43] T. Zell, R. Langer. *ChemCatChem* 10, (2018), 1930-1940.
- [44] M. Mauduit, T. Schmid, A. Dumas, S. Colombel-Rouen, C. Crévisy, O. Baslé. *Synlett* 28, (2017), 773-798.
- [45] X. Wu, H. Neumann. *ChemCatChem* 4, (2012), 447-458.

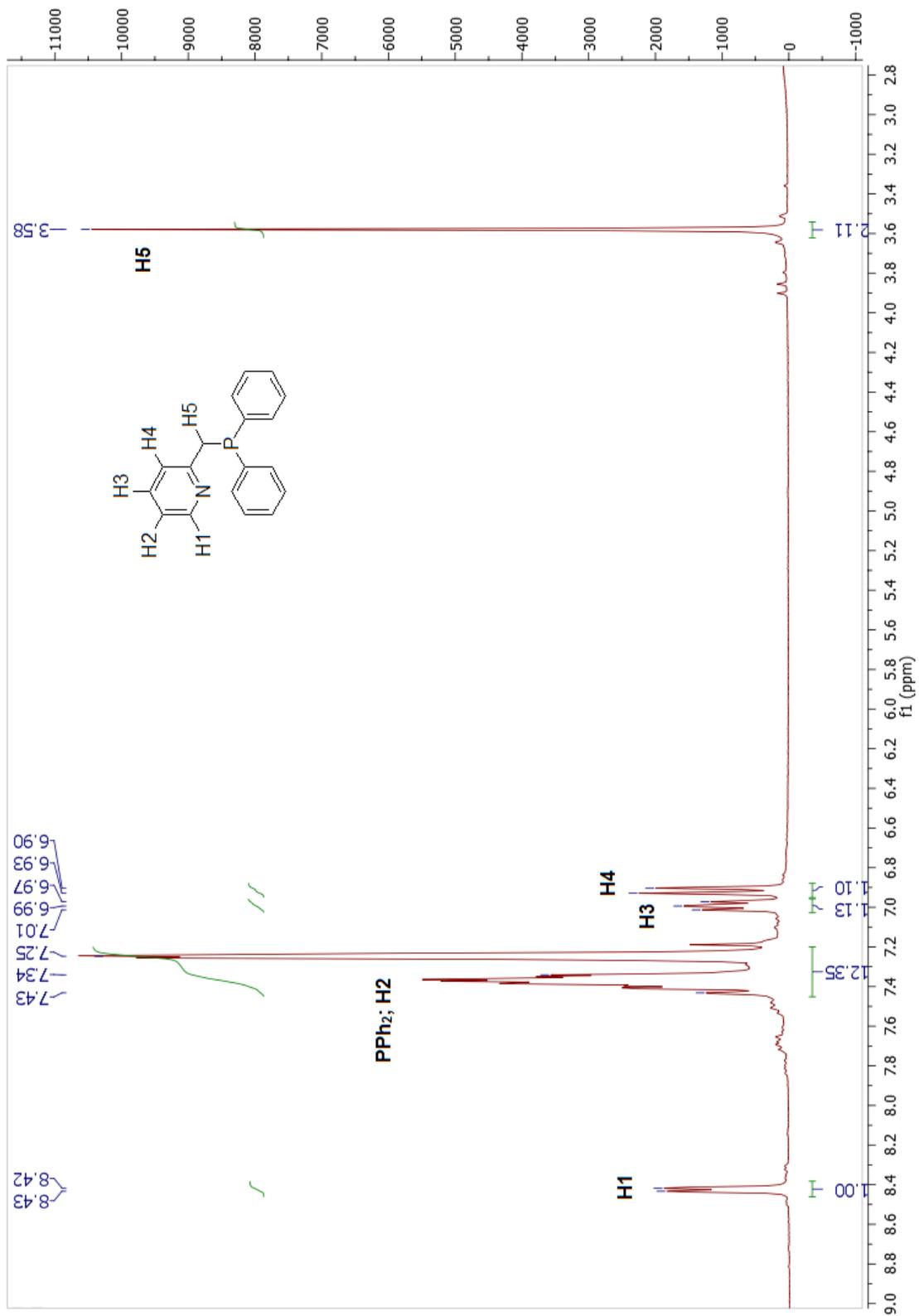
- [46] S. Werkmeister, K. Junge, M. Beller. *Organic Process Research and Development* 18, (2014), 289-302.
- [47] S. Clapham, A. Hadzovic, R. Morris. *Coordination Chemistry Reviews* 248, (2004), 2201-2237.
- [48] J. Zhang, G. Leitus, Y. Ben-David, D. Milstein. *Angewandte Chemie* 118, (2006), 1131-1133.
- [49] R. Soriego, L. Farias, S.A. Moya. *Polyhedron* 16, (1997), 3847-3850.
- [50] D. Evans, J.A. Osborn, F.H. Jardine, G. Wilkinson. *Nature* 208, (1965), 1203-1204.
- [51] R. Noyori, T. Ohkuma. *Angewandte Chemie International Edition* 40, (2001), 40-73.
- [52] R. Whyman. *Applied Organometallic Chemistry*, 15, (2001), 315-316.
- [53] S. Ojwach, A. Ogwen, M. Akerman. *Catalysis Science and Technology* 6, (2016), 5069-5078.
- [54] Y. Zhou, D. Wang, D. Wang. *Synlett* 7, (2011), 947-950.
- [55] D. Bradley, G. Williams, Michelle Lawton. *The Journal of Organometallic Chemistry* 75, (2010), 8351-8354.
- [56] Perrin D. D., Armarego W. L. F. *Purification of Laboratory Chemicals*. Pergamon Press, New York, 1988.
- [57] A. Kermagoret, P. Braunstein. *Organometallics* 27, (2008), 88-99.
- [58] F. Speiser, P. Braunstein, L. Saussine. *Organometallics* 23, (2004), 2625-2632.
- [59] B. Carlson, B. Eichinger, W. Kaminsky, G. Phelan. *The Journal of Physical Chemistry C* 112, (2008), 7858-7865.
- [60] F. Hung-Low, K. Klausmeyer. *Inorganica Chimica Acta* 361, (2008), 1298-1310.
- [61] A. Jiménez. Memoria para optar al título de Doctor en Química. Barcelona. Universidad Autónoma de Barcelona. 2015, 34-36.
- [62] S. Toto, J. Doi. *The Journal of Organic Chemistry* 52, (1987), 4999-5003.
- [63] W. Knebel, R. Angelici. *Inorganica Chimica Acta* 7, (1973), 713-716.
- [64] J. Casares, P. Espinet, K. Soulantica, I. Pascual, A. Orpen. *Inorganic Chemistry* 36, (1997), 5251-5256.
- [65] P. Aguirre, C. Lagos, S.A. Moya, C. Zúñiga, C. Vera-Oyarce, E. Sola, G. Peris, J. Bayón. *Dalton Transactions* 46, (2007), 5419-5426.
- [66] B. Aranda. Memoria para optar al grado de Doctor en Química, Chile, Universidad de Chile, 2017.
- [67] J. Suttill, P. Wasserscheid, D. McGuinness, M. Gardiner, S. Evans. *Catalysis Science and Technol.* 4, (2014), 2574-2588.

- [68] K. Song, H. Gao, F. Liu, J. Pan, L. Guo, S. Zai, Q. Wu. *European Journal of Inorganic Chemistry* 20, (2009), 3016-3024.
- [69] A. Bruck, K. Ruhland. *Organometallics* 28, (2009), 6383–6401.
- [70] Y. Wang, Z. Li, X. Zeng, X. Wang, C. Zhan, Y. Liu, X. Zeng, Q. Luo, X. Liu. *New Journal of Chemistry* 33, (2009), 1780-1789.
- [71] N. Biricik, F. Durap, C. Kayan, B. Gümgüm, N. Gürbüz, I. Özdemir, W. Ang, Z. Fei, R. Scopelliti. *Journal of Organometallic Chemistry* 693, (2008), 2693-2699.
- [72] A. Schmitt, V. Robert, J. Dutasta, A. Martinez. *Organic Letters* 16, (2014), 2374-2377.
- [73] P. Arce, C. Vera, D. Escudero, J. Guerrero, A. Lappin, A. Oliver, D. Jara, G. Dalton *Transaction* 46, (2017), 13432-13445.
- [74] D. Benito-Garagorri, E. Becker, J. Wiedermann. *Organometallics* 25, (2006), 1900-1913.
- [75] L. Kumar, R. Ansari, B. Bhat. *Applied Organometallic Chemistry* 32, (2017), 4054-4061.
- [76] S. A. Moya, C. Negrete-Vergara, K. Brown, V. Artigas, M. Fuentealba, V. Guerschais, P. Aguirre. *Catalysis Communications* 99, (2017), 150-153.
- [77] B. Aranda, S. A. Moya, A. Vega, G. Valdebenito, S. Ramirez-Lopez, P. Aguirre. *Applied Organometallic Chemistry*, 33, (2019), 4709-4718.
- [78] T. Miura, I. Held, S. Oishi, M. Naruto, S. Saito. *Tetrahedron Letters* 54, (2013), 2674-2678.
- [79] Francis A. Carey. *Química Orgánica*. McGraw-Hill Interamericana, México, 6 ed. 2006.
- [80] M. Bressan, P. Rigo. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 38, (1976), 592-593.
- [81] L. Costella, A. Del Zotto, A. Mezzetti, E. Zangrando, P. Rigo. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* 20, (1993), 3001-3008.
- [82] G. Abarca, K. Brown, S. A. Moya, J. Bayón, P. Aguirre. *Catalysis Letters* 145, (2015), 1396-1402.
- [83] G. Borah, D. Boruah, G. Sarmah, S. Bharadwaj, U. Bora. *Applied Organometallic Chemistry* 27, (2013), 688-694.
- [84] D. Benito-Garagorri, K. Mereiter, K. Kirchner. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications* 72, (2007), 527-540.
- [85] L. Xu, C. Liu, S. Liu, Z. Ren, D. Young, J. Lang. *Tetrahedron* 73, (2017), 3125-3132.
- [86] H. Hudali, J. Kingston, H. Tayim. (1979). *Inorganic Chemistry* 18, (1979), 1391-1394.
- [87] W. Schirmer, U. Florke, H. Haupt. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 545, (1987), 83-97.
- [88] S. Clapham, A. Hadzovic, R. Morris. *Coordination Chemistry Reviews* 248, (2004), 2201-2237.

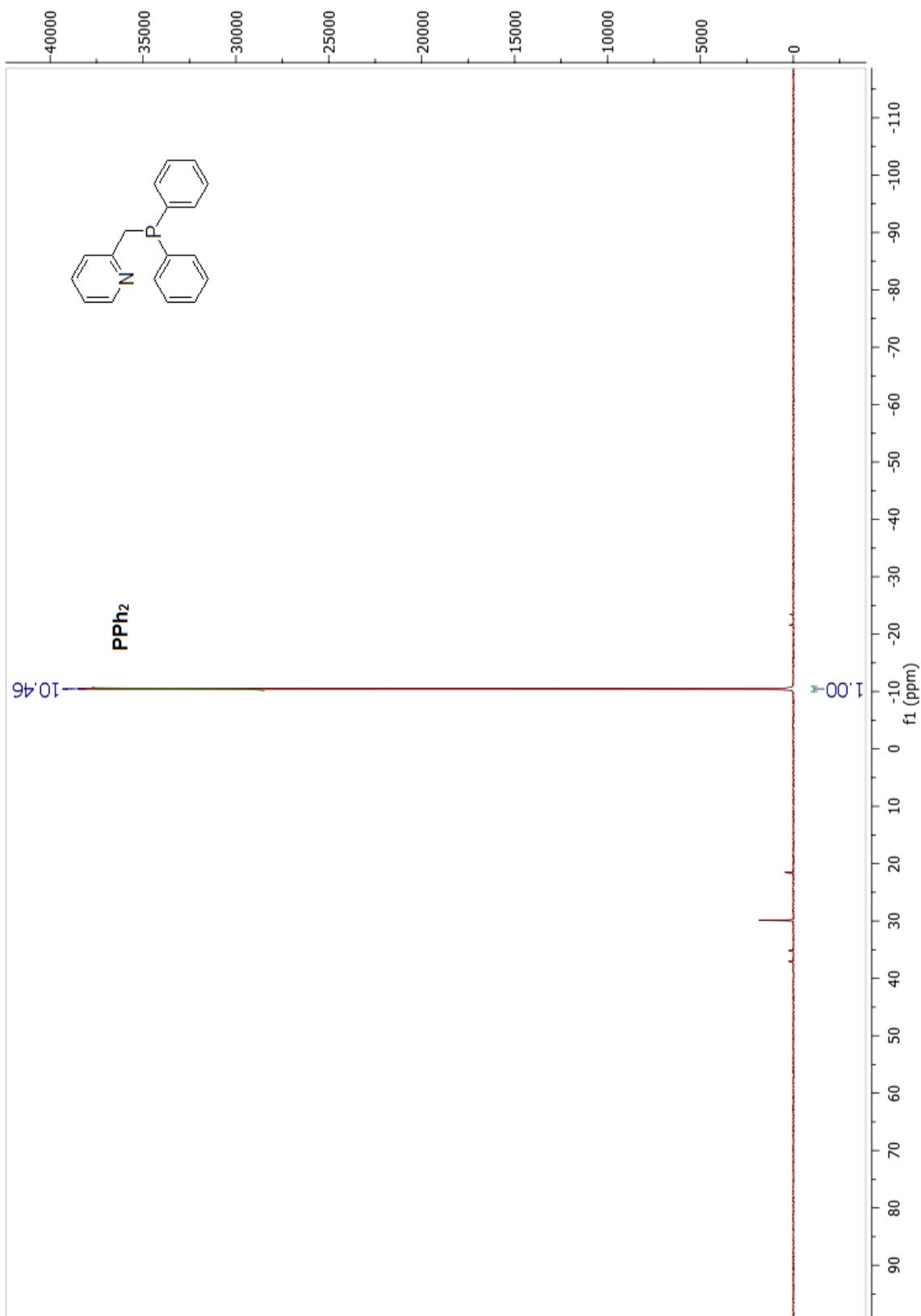
- [89] A. Fujii, S. Hashiguchi, N. Uematsu, T. Ikariya, R. Noyori. *Journal of American Chemical Society* 118, (1996), 2521-2522.
- [90] F. Huang, W. Li, Q. Lu, X. Zhu. *Chemical Engineering and Technology* 33, (2010), 2082-2088.
- [91] M. Hronec, K. Fulajtarová, T. Liptaj. *Applied Catalysis A: General* 437, (2012), 104-111.
- [92] M. Dohade. P. Dhepe. (2017). *Green Chemistry* 19, (2017), 1144-1154.
- [93] E. Latifi, A. Marchese, M. Hulls, D. V. Soldatov, M. Schlaf. ***Green Chemistry*** 19, (2017), 4666-4679.
- [94] G. Dekker, C. Elsevier, K. Vrieze, P. Van Leeuwen, C. Roobeek. *Journal of Organometallic Chemistry* 430, (1992), 357-372.
- [95] G. Cavinato. L. Toniolo. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 104, (1996), 221-227.
- [96] G. Valdebenito. Memoria para optar al título de Químico, Chile, Universidad de Chile, 2014.
- [97] P. Sathishkumar, N. Raveendran, N. Bhuvanesh, R. Karvembu. *Journal of Organometallic Chemistry* 876, (2018), 57-65.
- [98] C. Ramirez-Barria, M. Isaacs, K. Wilson, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodríguez-Ramos. *Applied Catalysis A: General* 563, (2018), 177-184.
- [99] S. Ghosh, B. Jagirdar. *ChemCatChem* 10, (2018), 3086-3095.
- [100] S. Sudiyarmanto, F. Aulia, F. Adzim, H. Setiyanto, A. Dwiatmoko. *AIP Conference Proceedings*, 2024, (2018), 020027 1-7.
- [101] S. Kolarić, V. Šunjić. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 111, (1996), 239-249.
- [102] P. Dubey, S. Gupta, A. Singh. *Organometallics* 38, (2019), 944-961.
- [103] X. Chen, Y. Jing, X. Yang. *Chemistry - A European Journal* 22, (2016), 1950-1957.
- [104] A. Chaplin, P. Dyson. *Organometallics* 26, (2007), 4357-4360.
- [105] Kenneth D. Karlin. *Progress in Inorganic Chemistry* Vol 96, (2009), 285-293.
- [106] J. Joubert, F. Delbecq. *Organometallics* 25, (2006), 854-861.
- [107] Q. Lu, J. Song, M. Zhang, J. Wei, C. Li. *Dalton Transactions* 47, (2018), 2460-2469.
- [108] K. Haack, S. Hashiguchi, A. Fujii, T. Ikariya, R. Noyori. *Angewandte Chemie International Edition* 36, (1997), 285-288.
- [109] Q. Meng, L. Zhu, Z. Zhang. *The Journal of Organic Chemistry* 73, (2008), 7209-7212.
- [110] L. J. L. Haller, E. Mas-Marza, M. K. Cybulski, R. A. Sanguramath, S. A. Macgregor, M. F. Mahon, C. Raynaud, C. A. Russell, M. K. Whittlesey. *Dalton Transactions* 46, (2017), 2861-2873.
- [111] R. Zeng, M. Feller, Y. Diskin-Posner, L. J. W. Shimon, Y. Ben-David, D. Milstein. *Journal of the American Chemical Society* 140, (2018), 7061-7064.

9. Anexos.

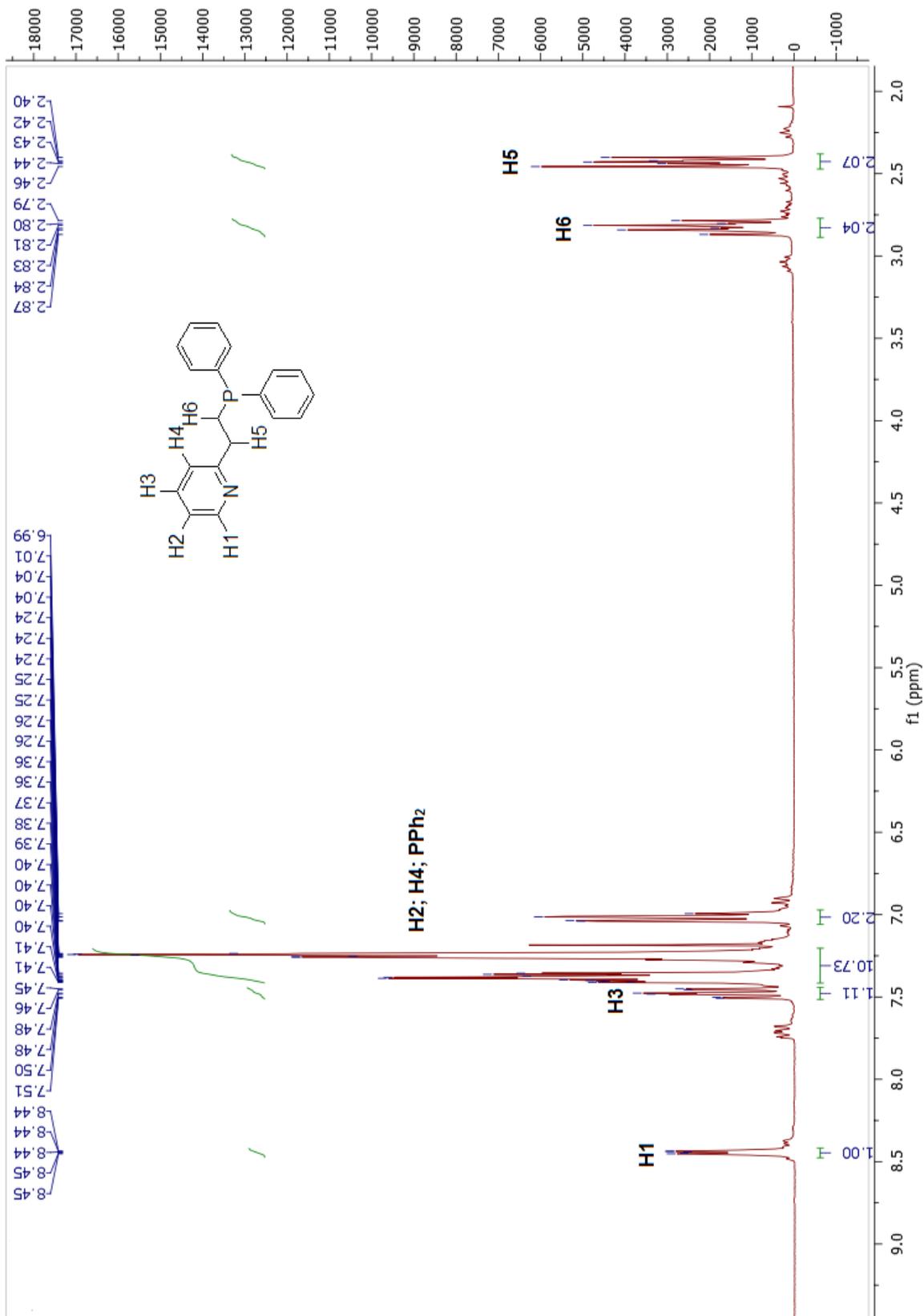
¹H-RMN ligando 2-(difenilfenilfosfino)metilpiridina (L1).



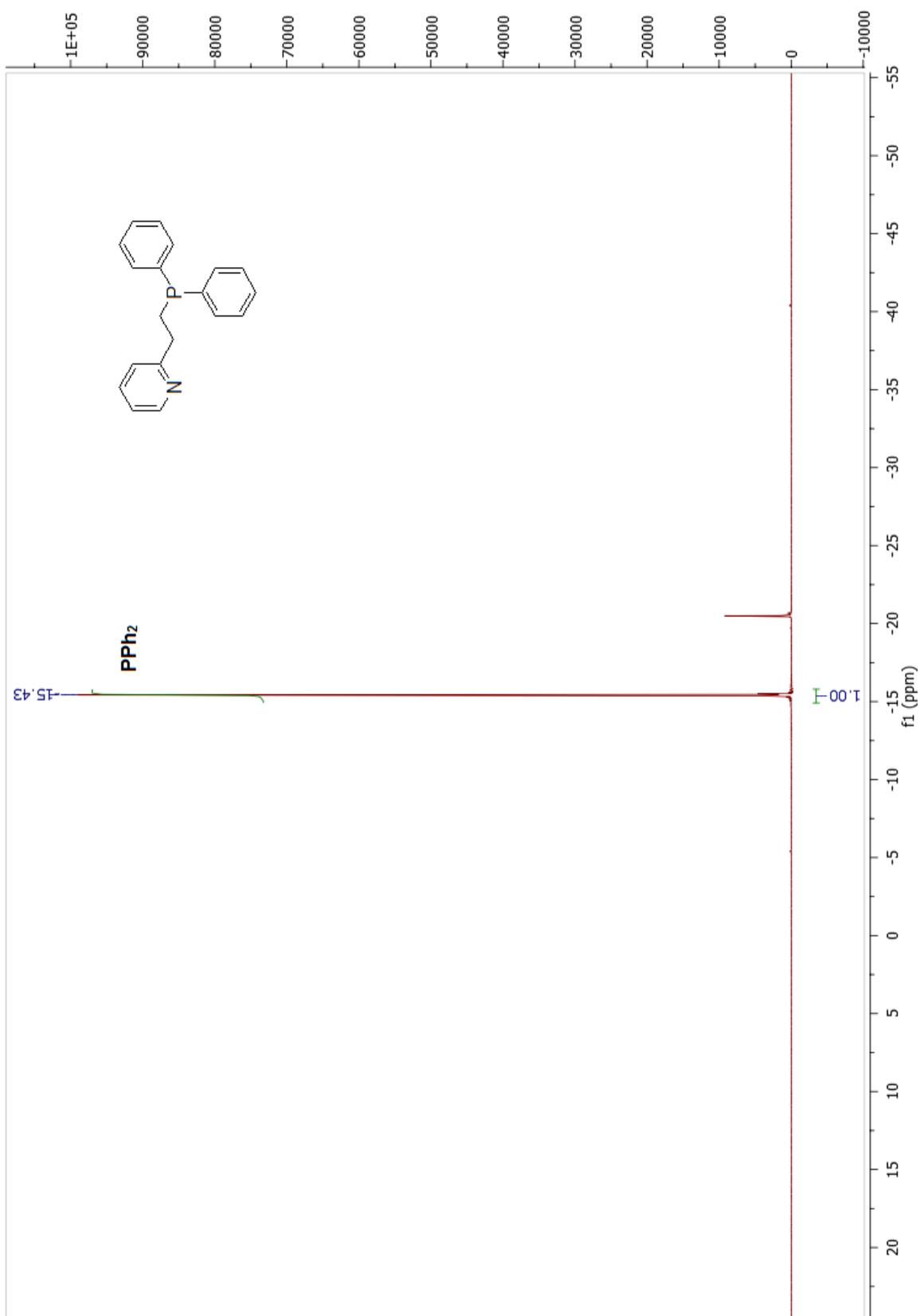
^{31}P -RMN ligando 2-(difenilfenilfosfino)metilpiridina (L1).



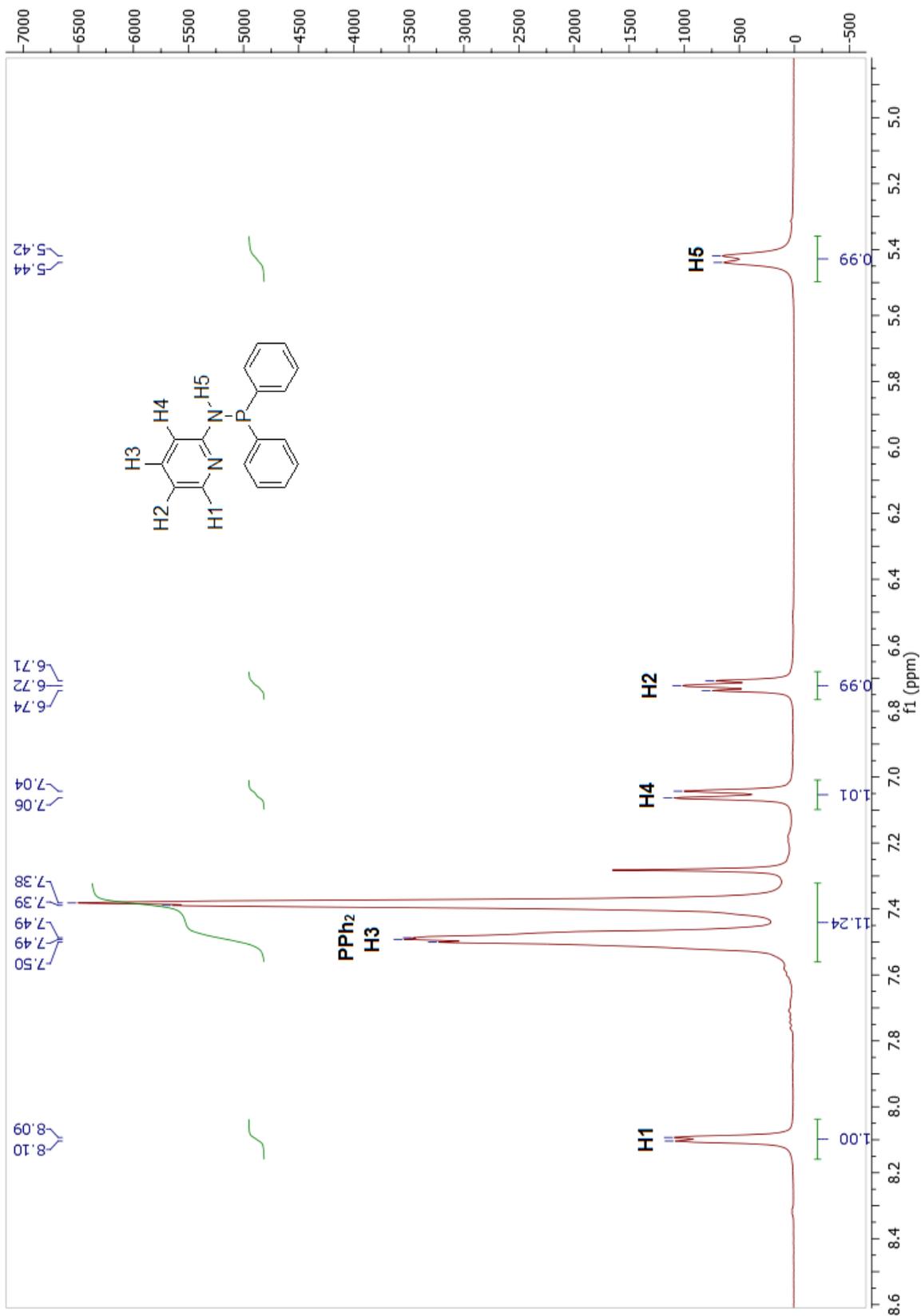
¹H-RMN ligando 2-(2-(difenilfosfino))etilpiridina (L2).



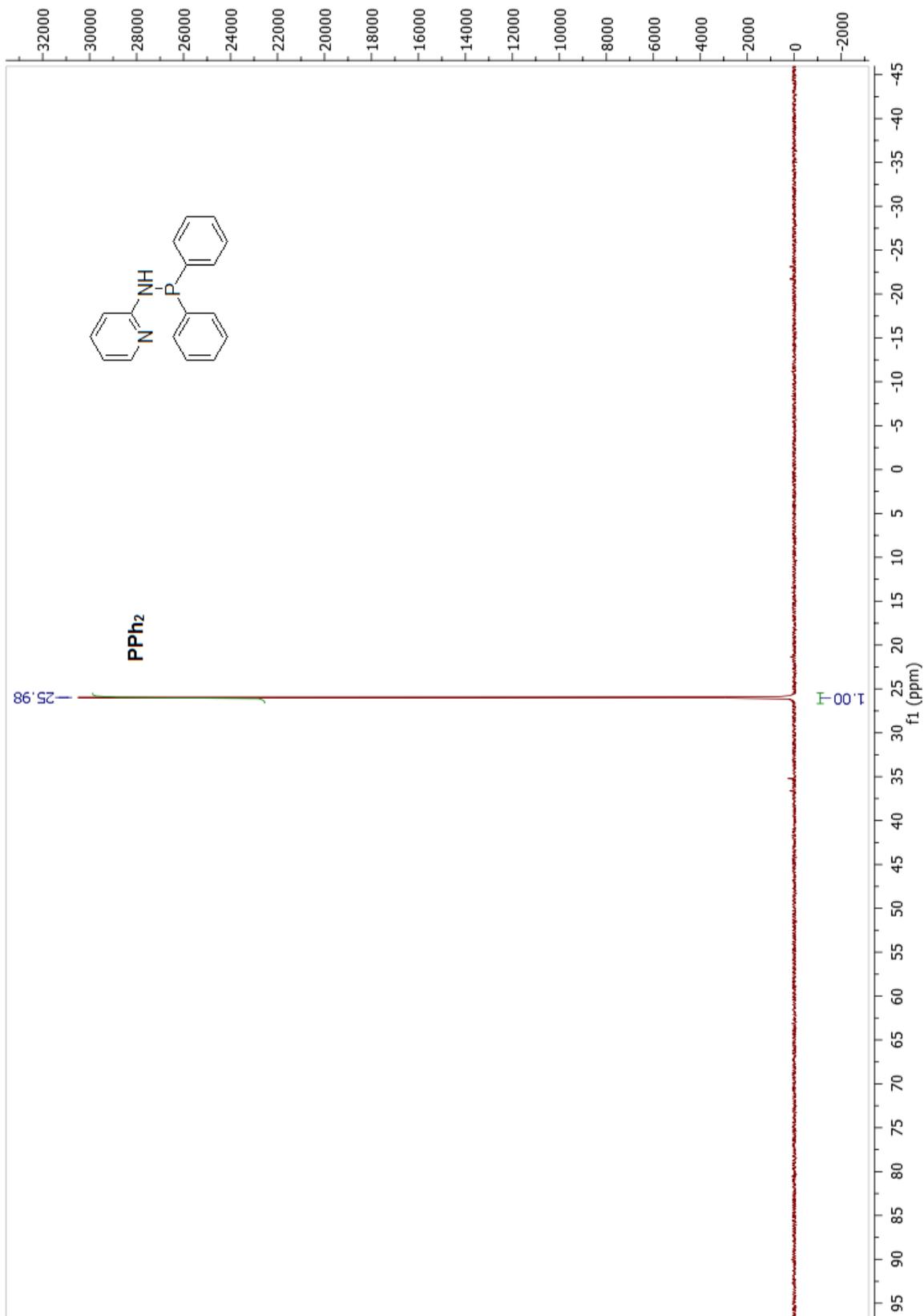
^{31}P -RMN ligando 2-(2-(difenilfosfino))etilpiridina (L2).



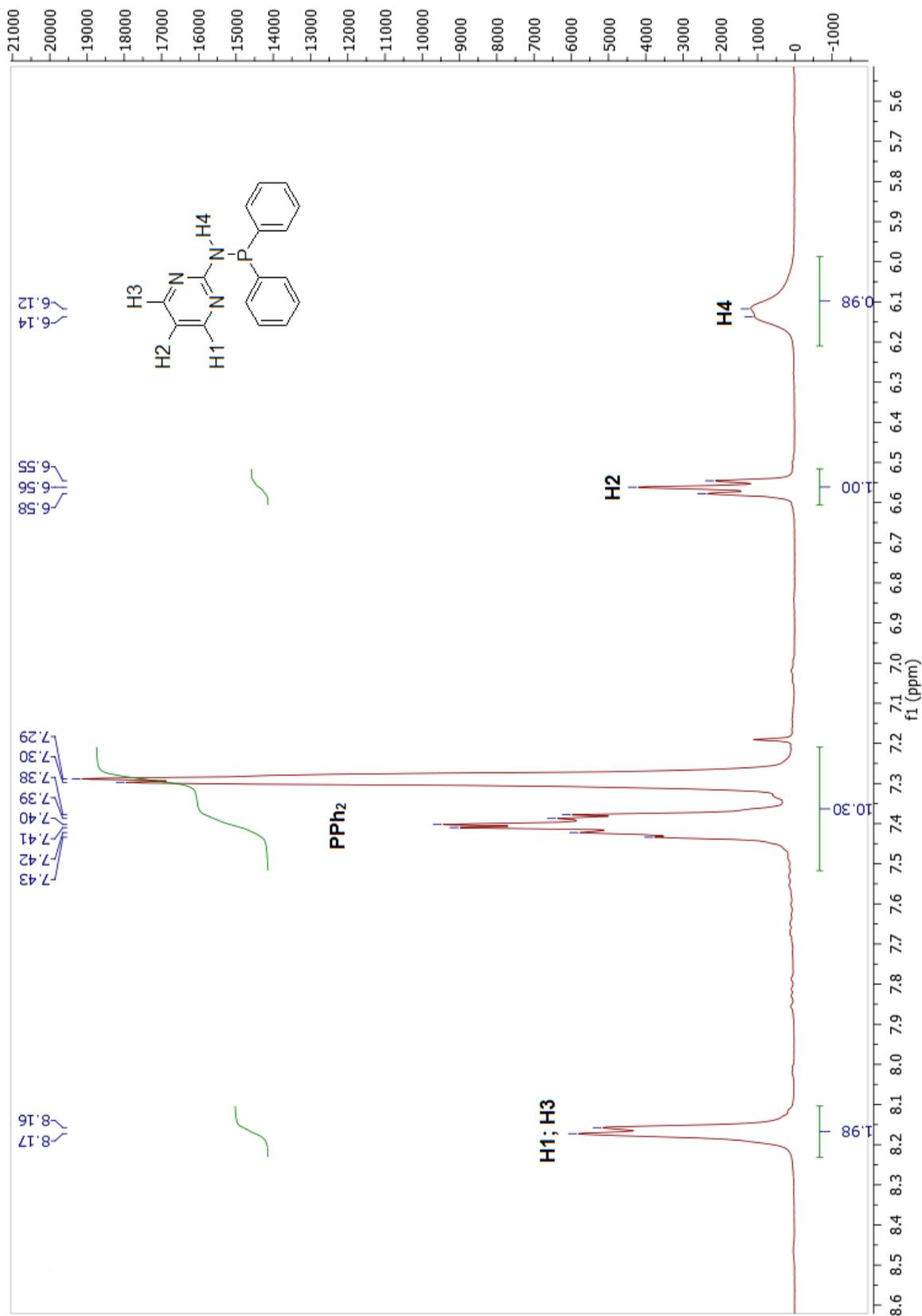
^1H -RMN ligando *N*-(difenilfenilfosfino)-2-aminopiridina (L3).



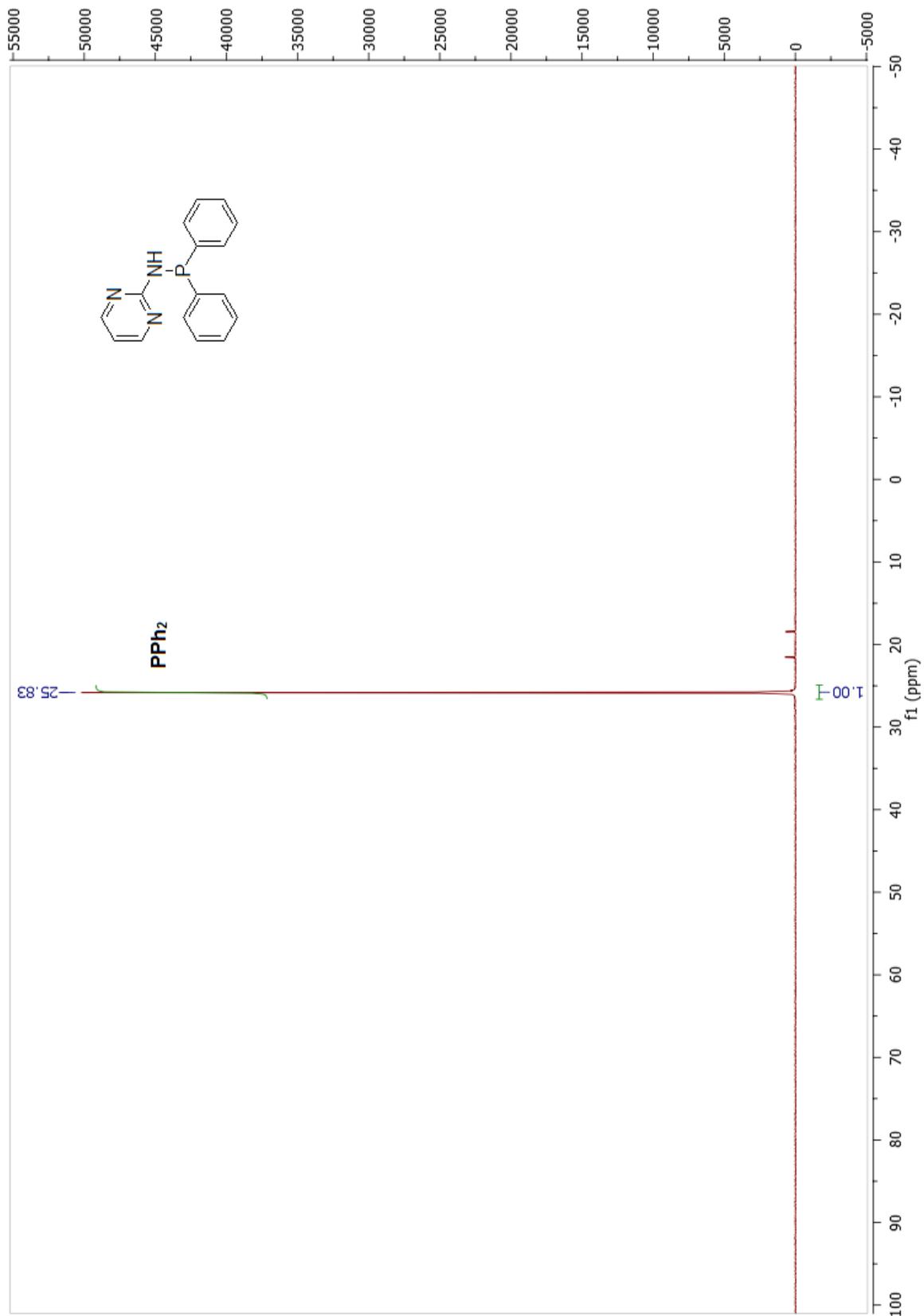
^{31}P -RMN ligando *N*-(difenilfenilfosfino)-2-aminopiridina (L3).



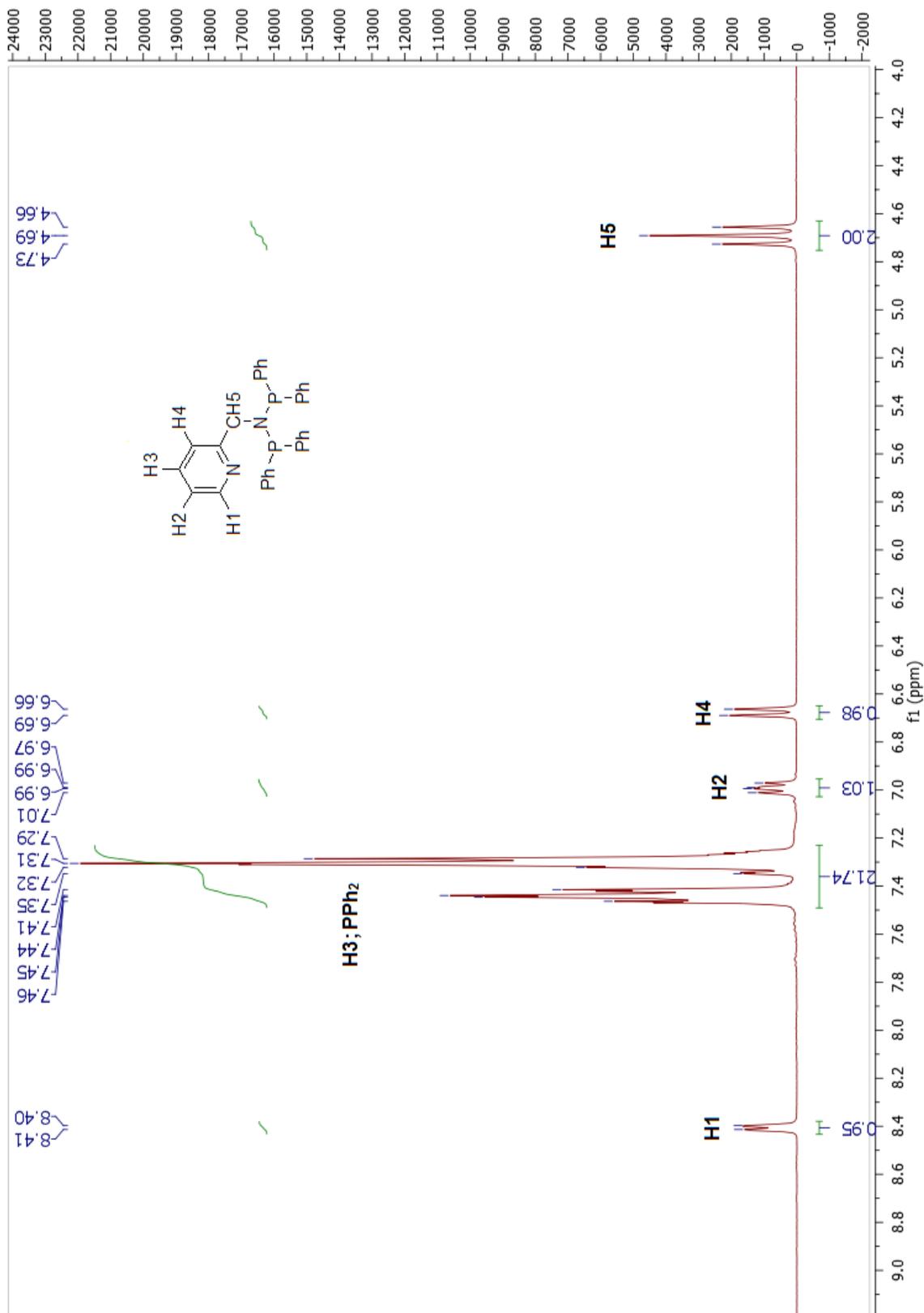
¹H-RMN ligando *N*-(difenilfenilfosfino)-2-aminopirimidina (L4).



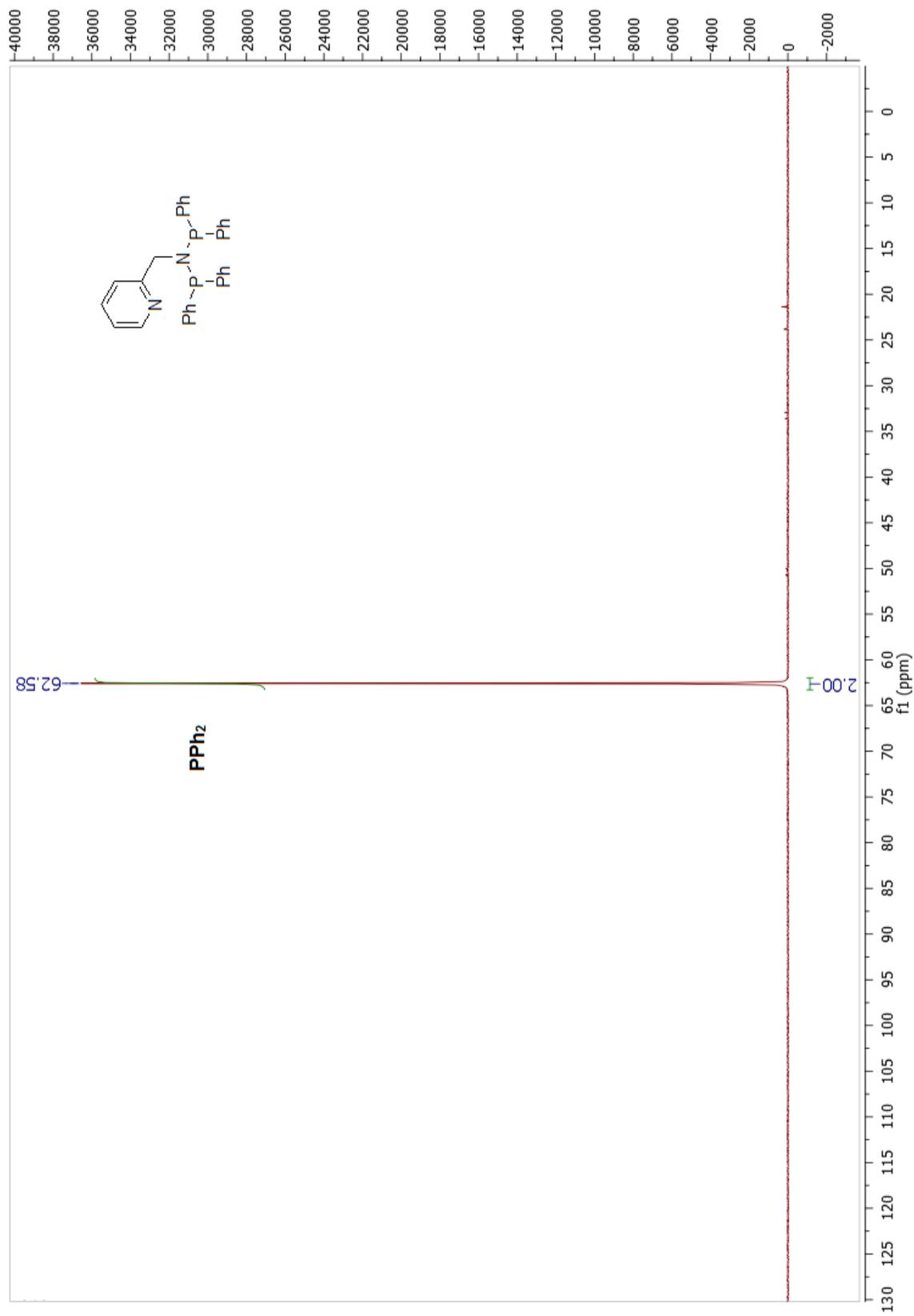
^{31}P -RMN ligando *N*-(difenilfenilfosfino)-2-aminopirimidina (L4)



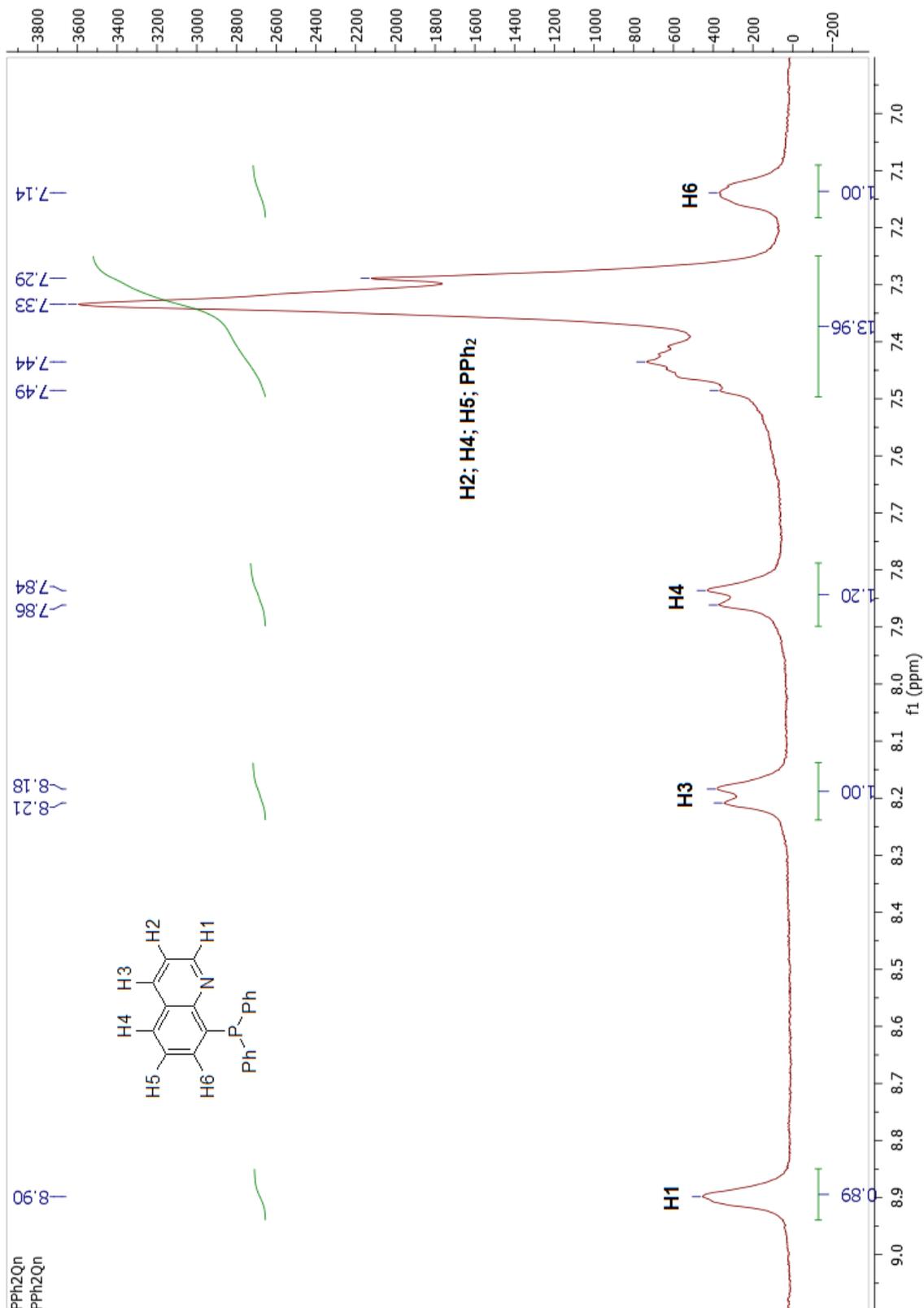
¹H-RMN ligando *N,N'*-bis(difenilfosfino)(piridin-2-il)metanamina (L5).



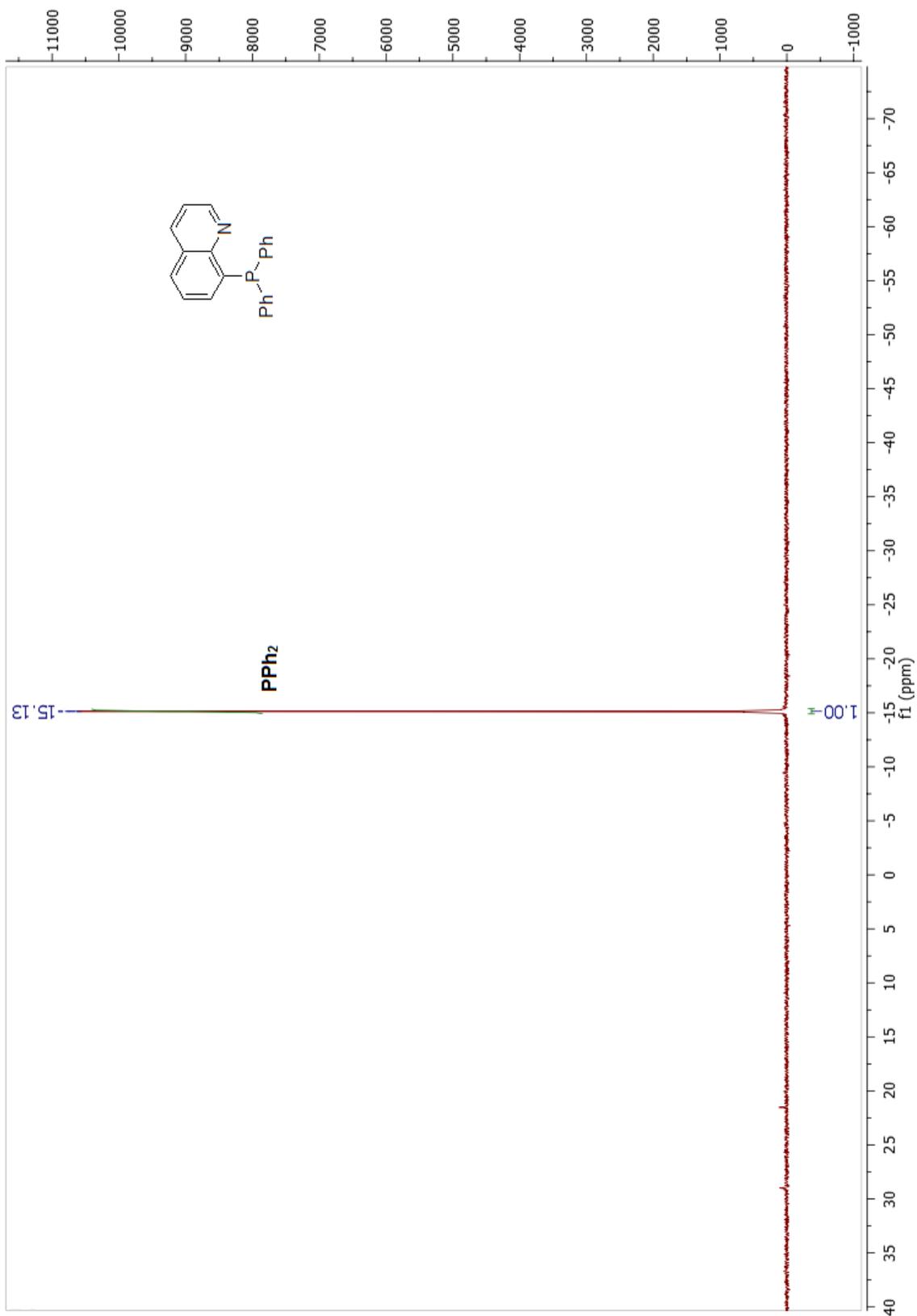
^{31}P -RMN ligando *N,N'*-bis(difenilfosfino)(piridin-2-il)metanamina (L5).



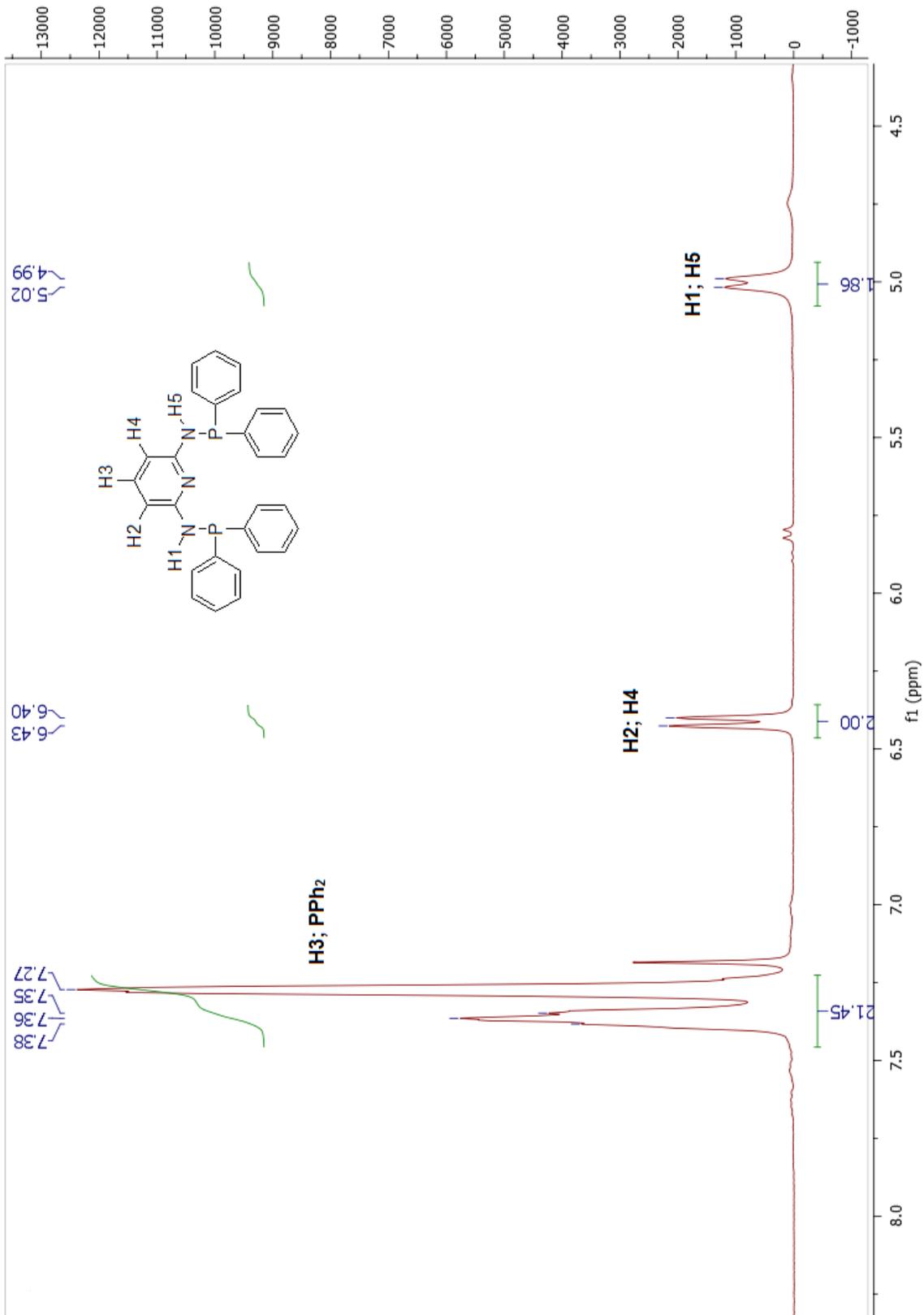
¹H-RMN ligando 8-(difenilfosfino)quinolina (L6).



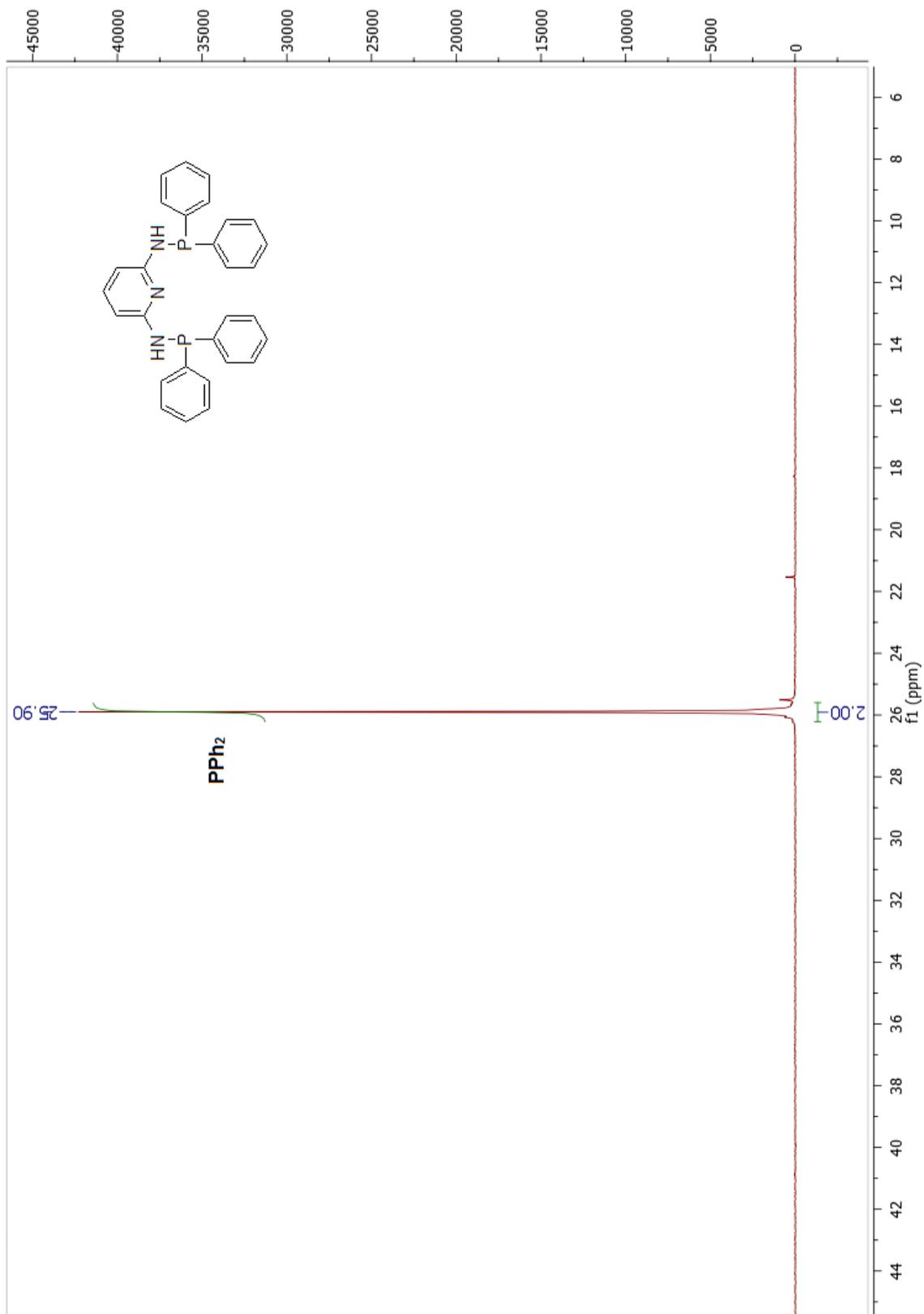
^{31}P -RMN ligando 8-(difenilfosfino)quinolina (L6).



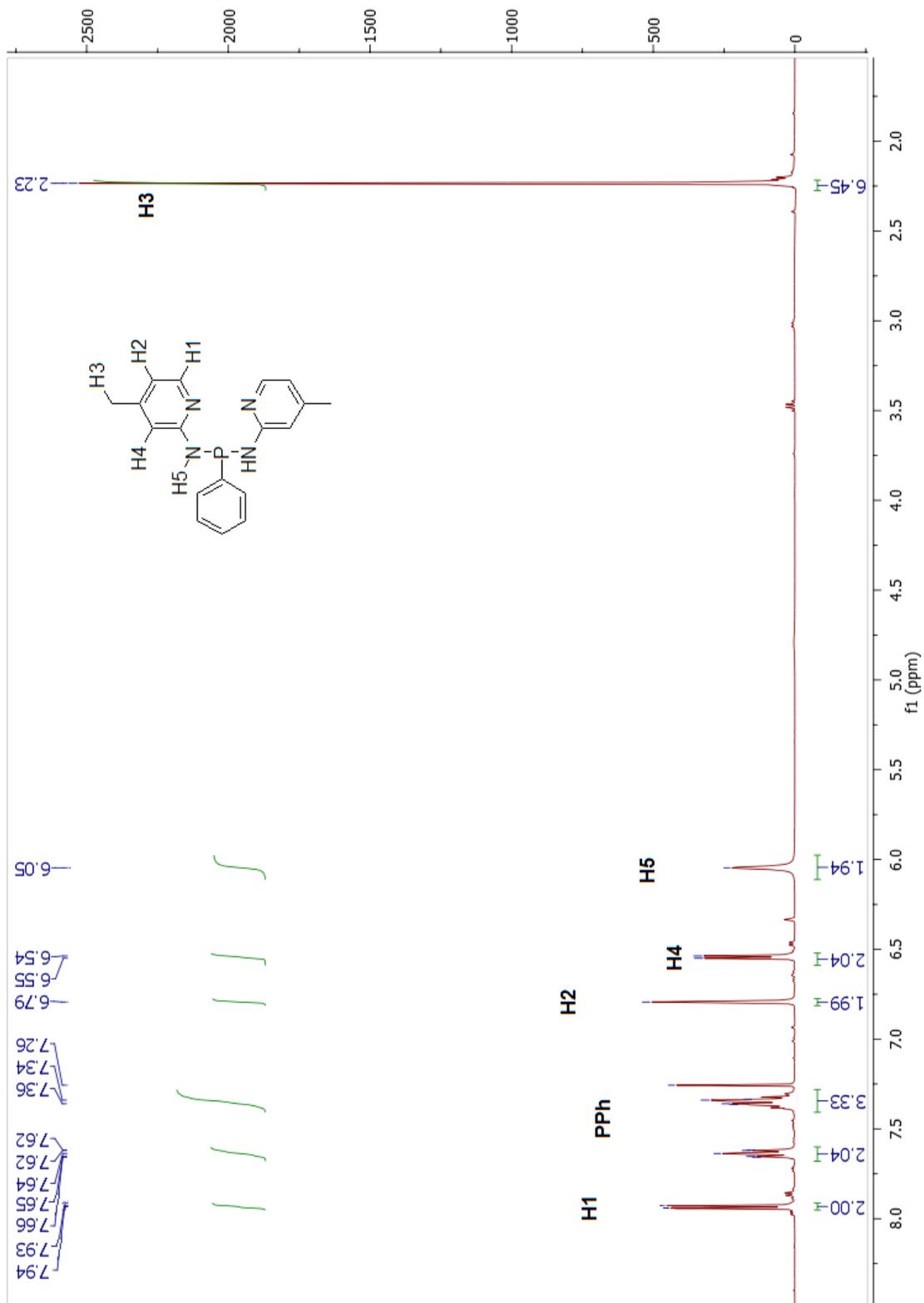
^1H -RMN ligando N^2, N^6 -bis(difenilfosfino)piridina-2,6-diamina (L7).



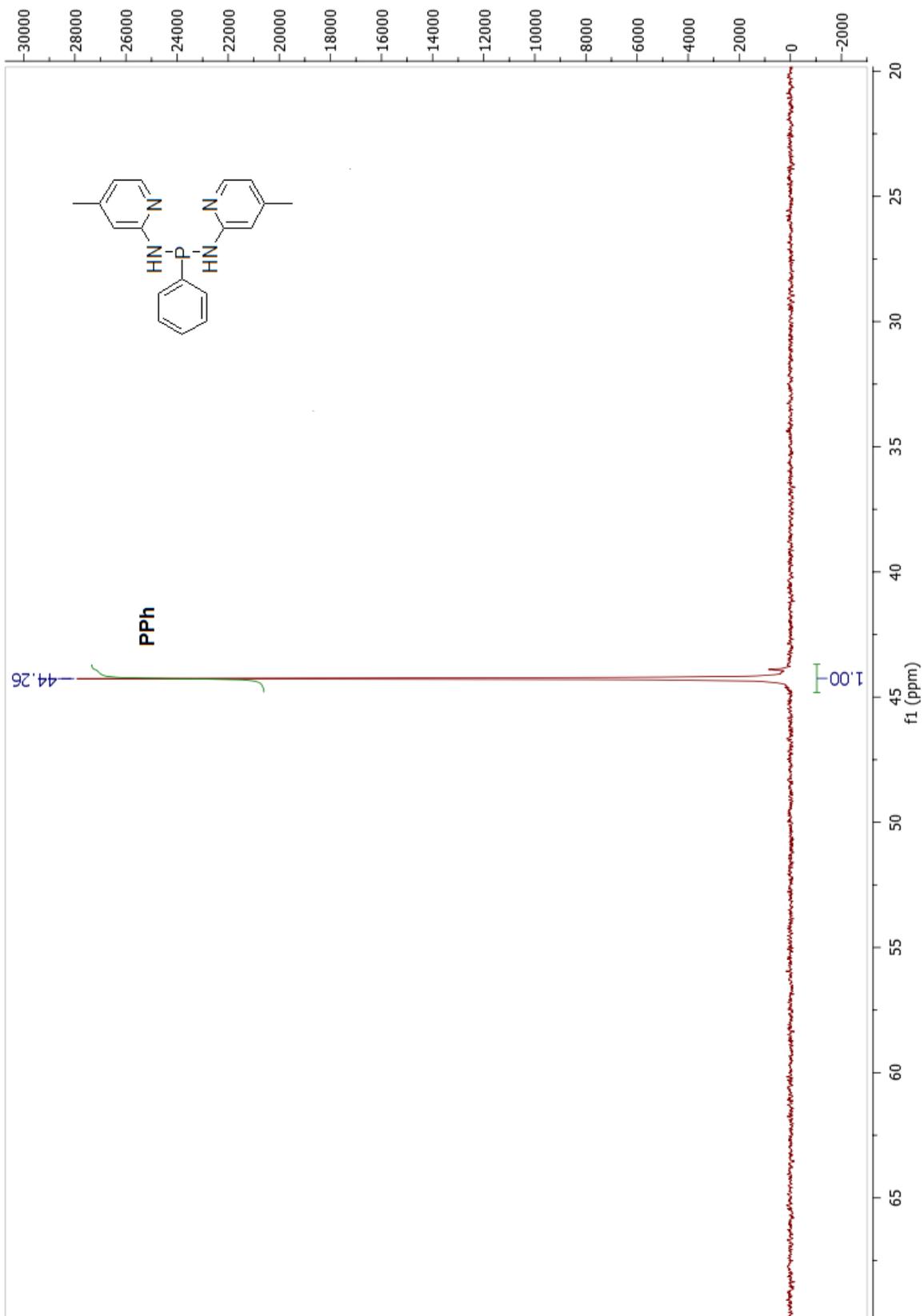
^{31}P -RMN ligando N^2, N^6 -bis(difenilfosfino)piridina-2,6-diamina (L7).



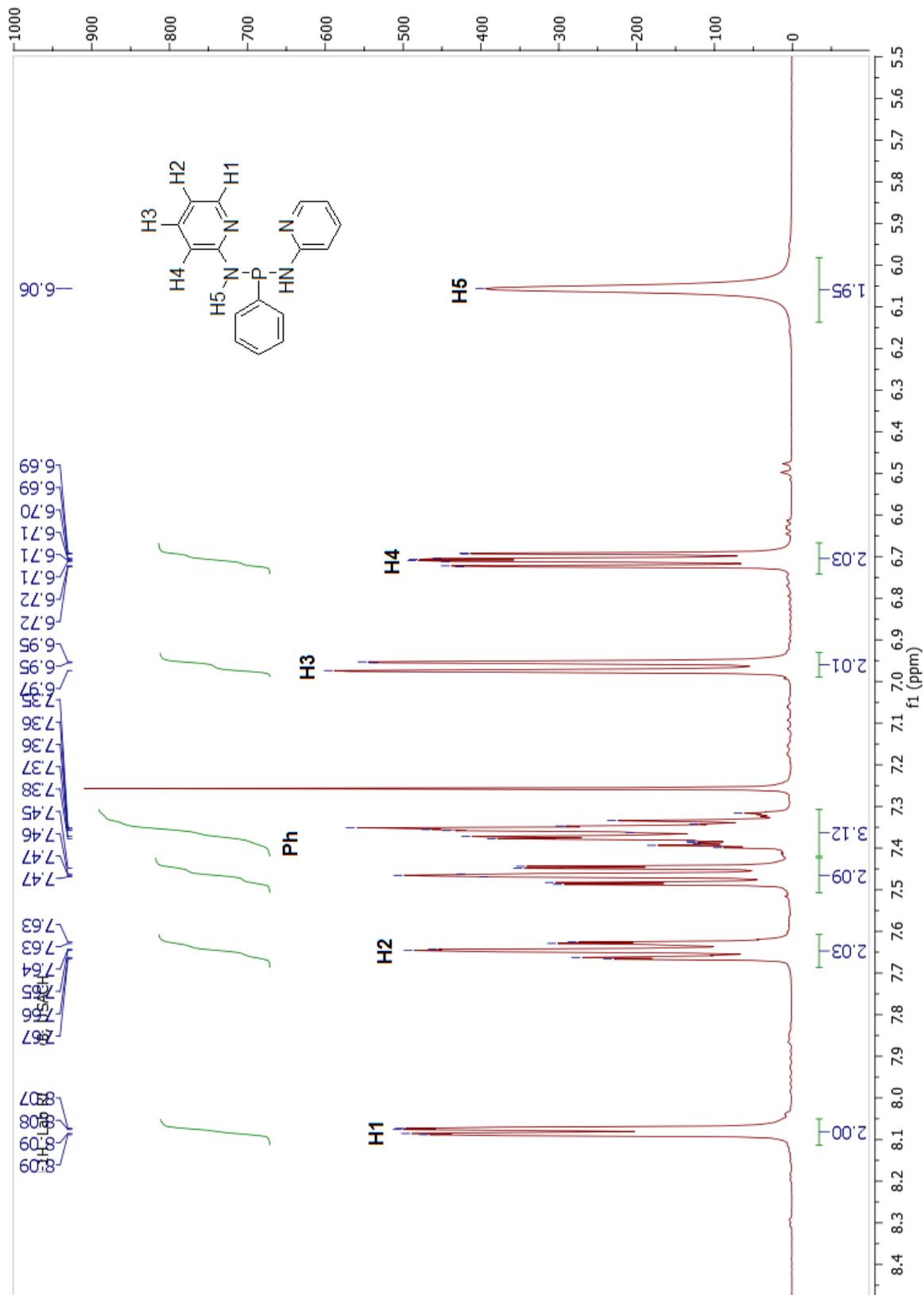
¹H-RMN ligando *N,N'*-bis(4-metilpiridin-2-il)-1-fenildiaminfosfina (L8).



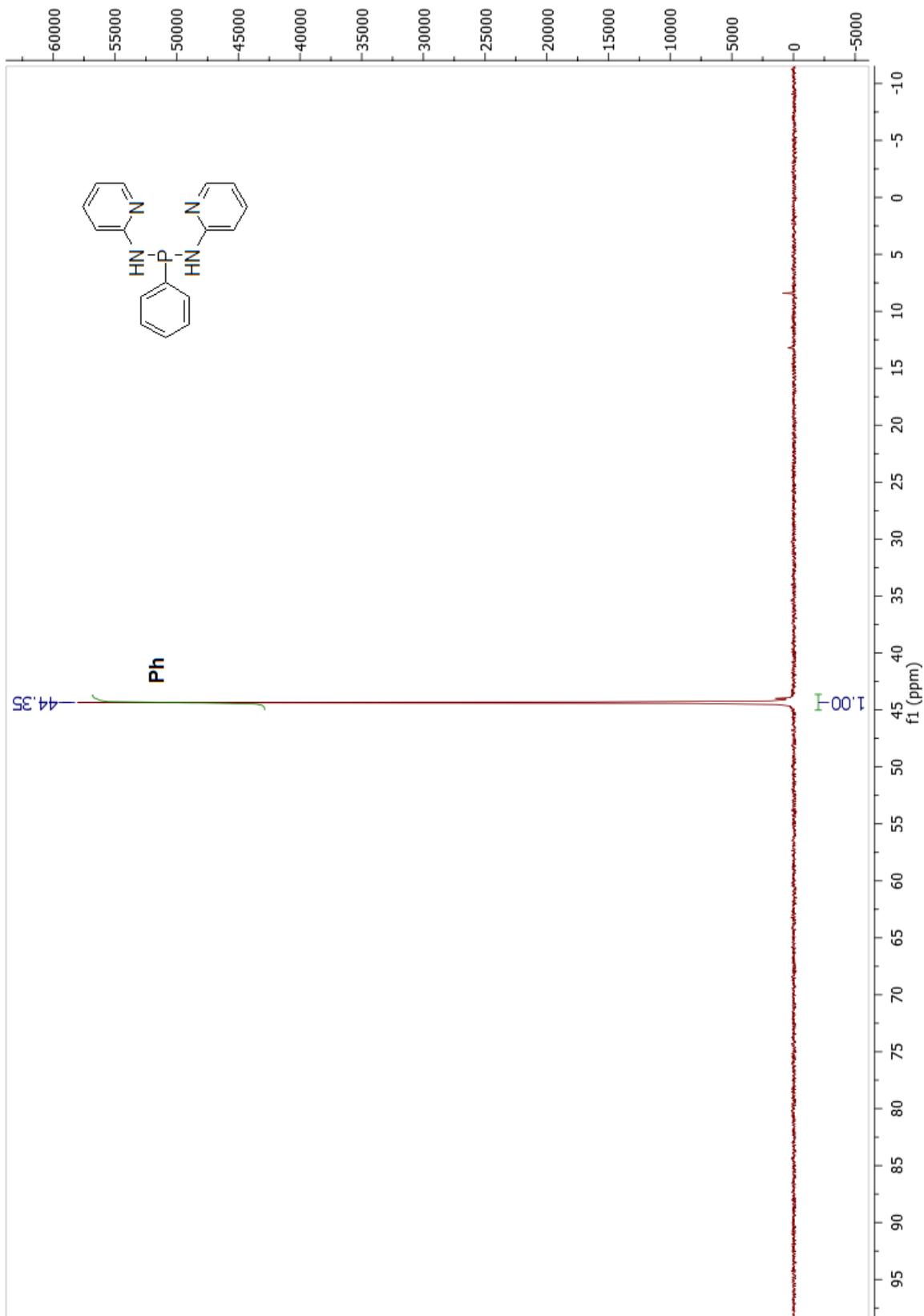
^{31}P -RMN ligando *N,N'*-bis(4-metilpiridin-2-il)-1-fenildiaminfosfina (L8).



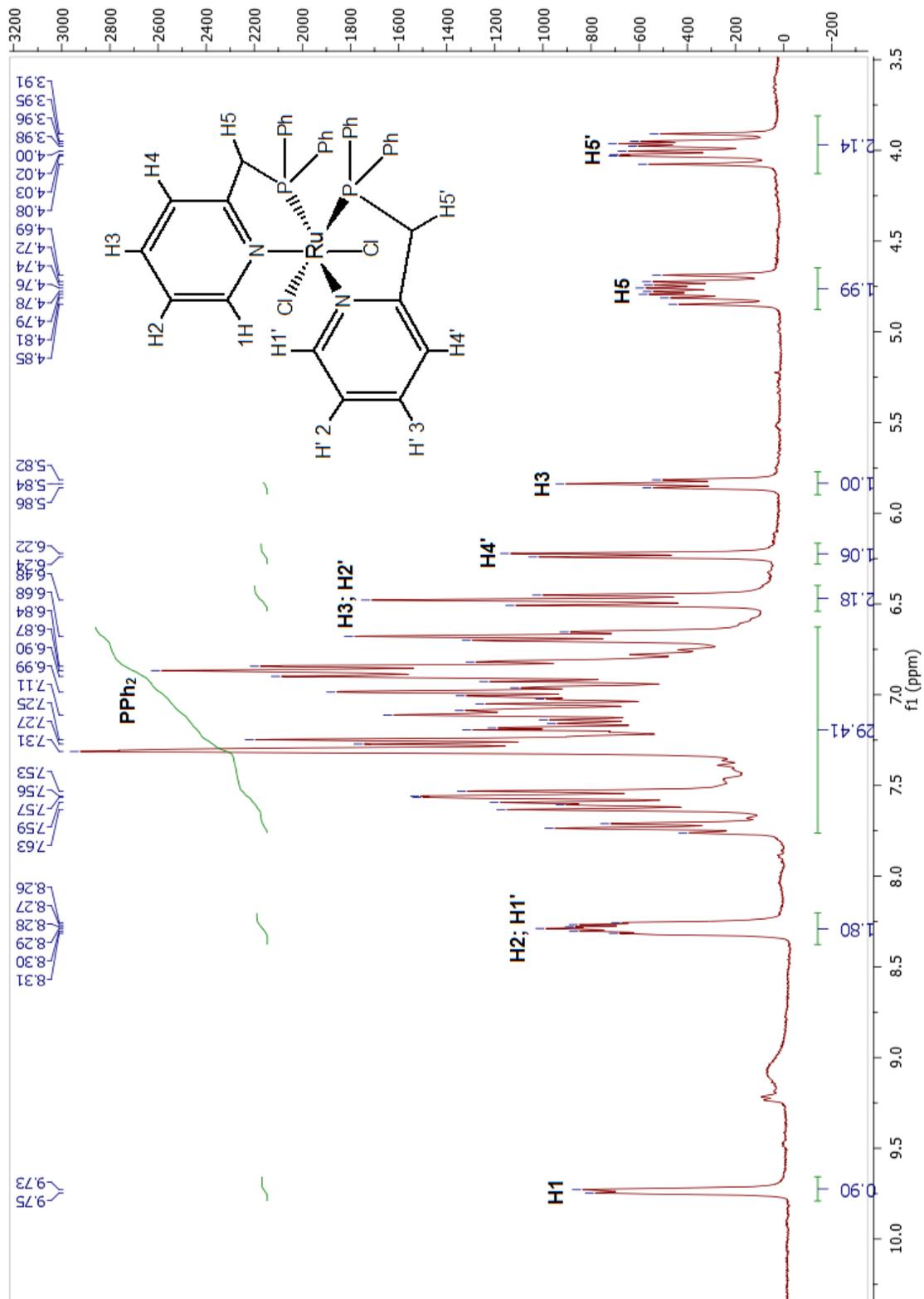
¹H-RMN ligando 1-fenil-*N,N'*-di(piridin-2-il)diaminofosfina (L9).



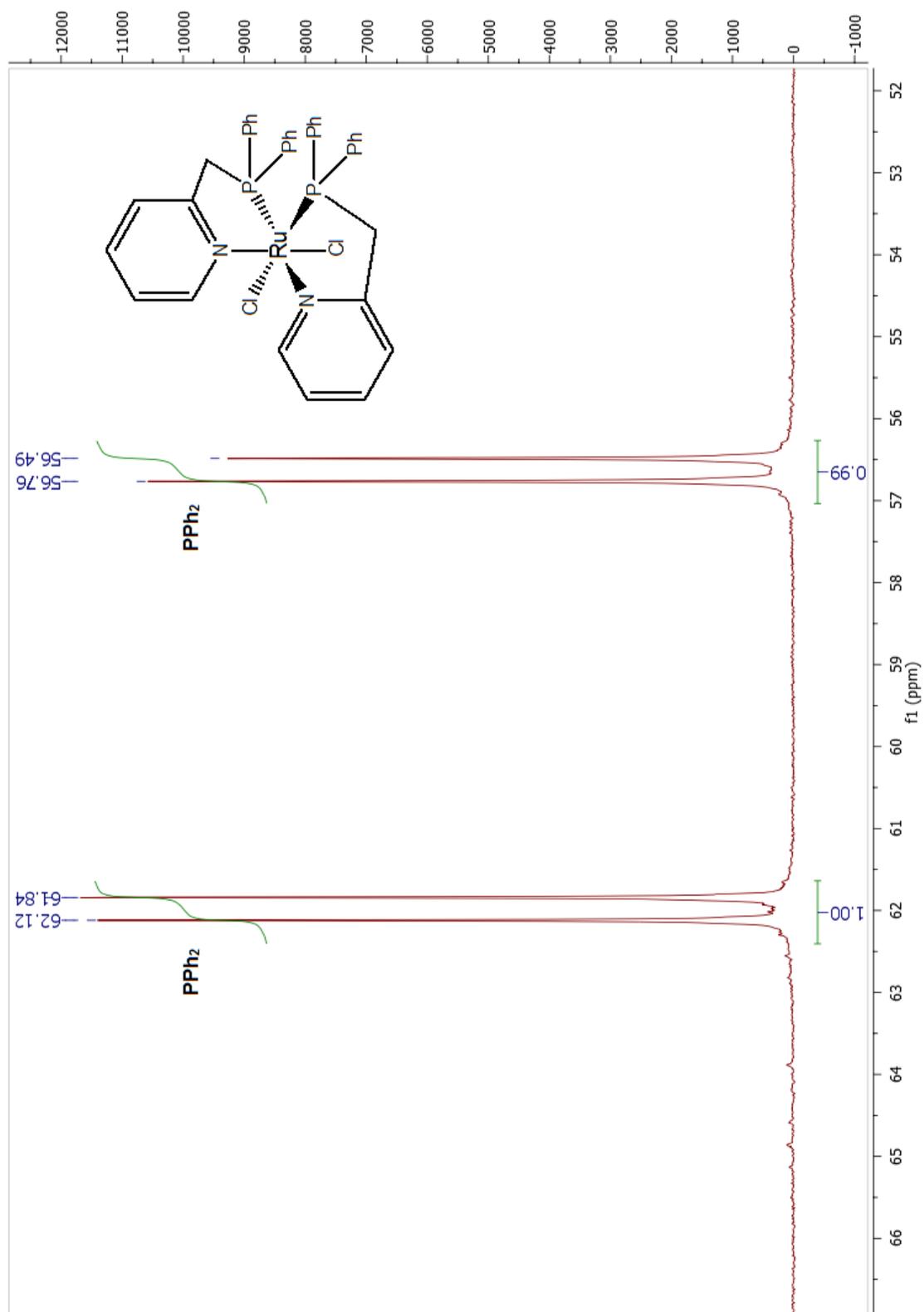
^{31}P -RMN ligando 1-fenil- N,N' -di(piridin-2-il)diaminfosfina (L9).



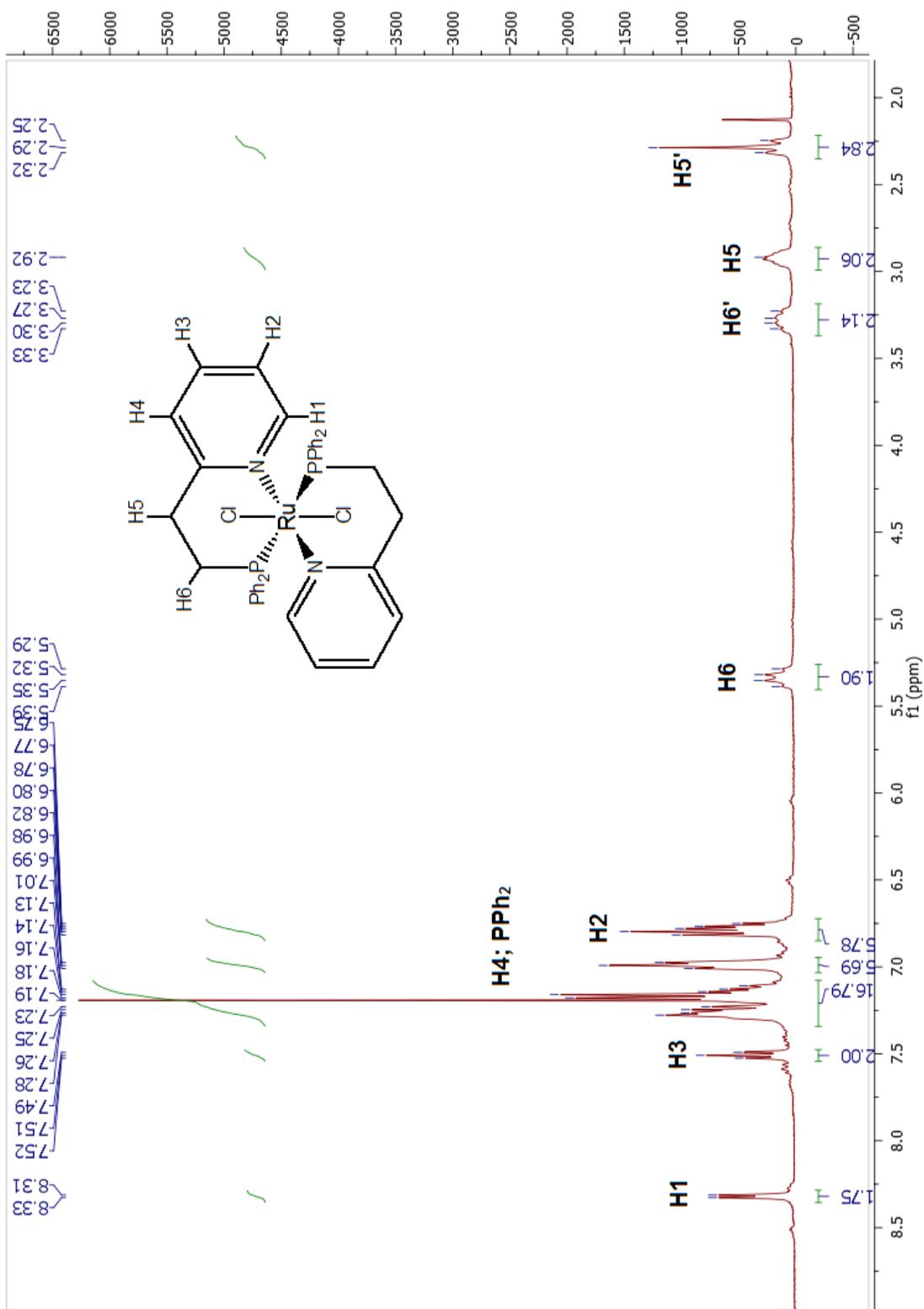
¹H-RMN ligando *cis*-dicloro-*cis*-bis(2-(difenilfosfino)metilpiridina)rutenio (II) (Ru1).



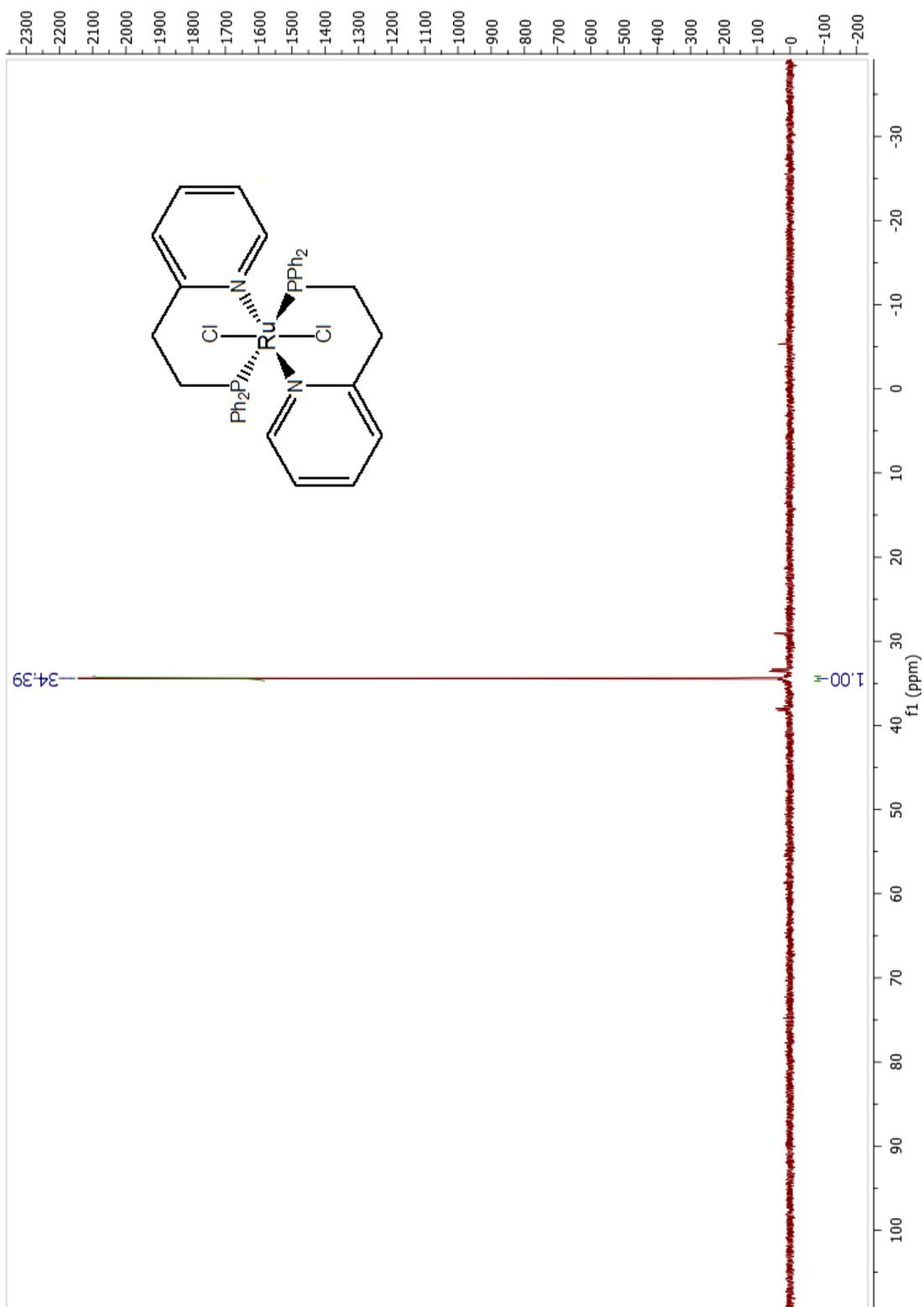
^{31}P -RMN ligando *cis*-dicloro-*cis*-bis(2-(difenilfosfino)metilpiridina)rutenio (II) (Ru1).



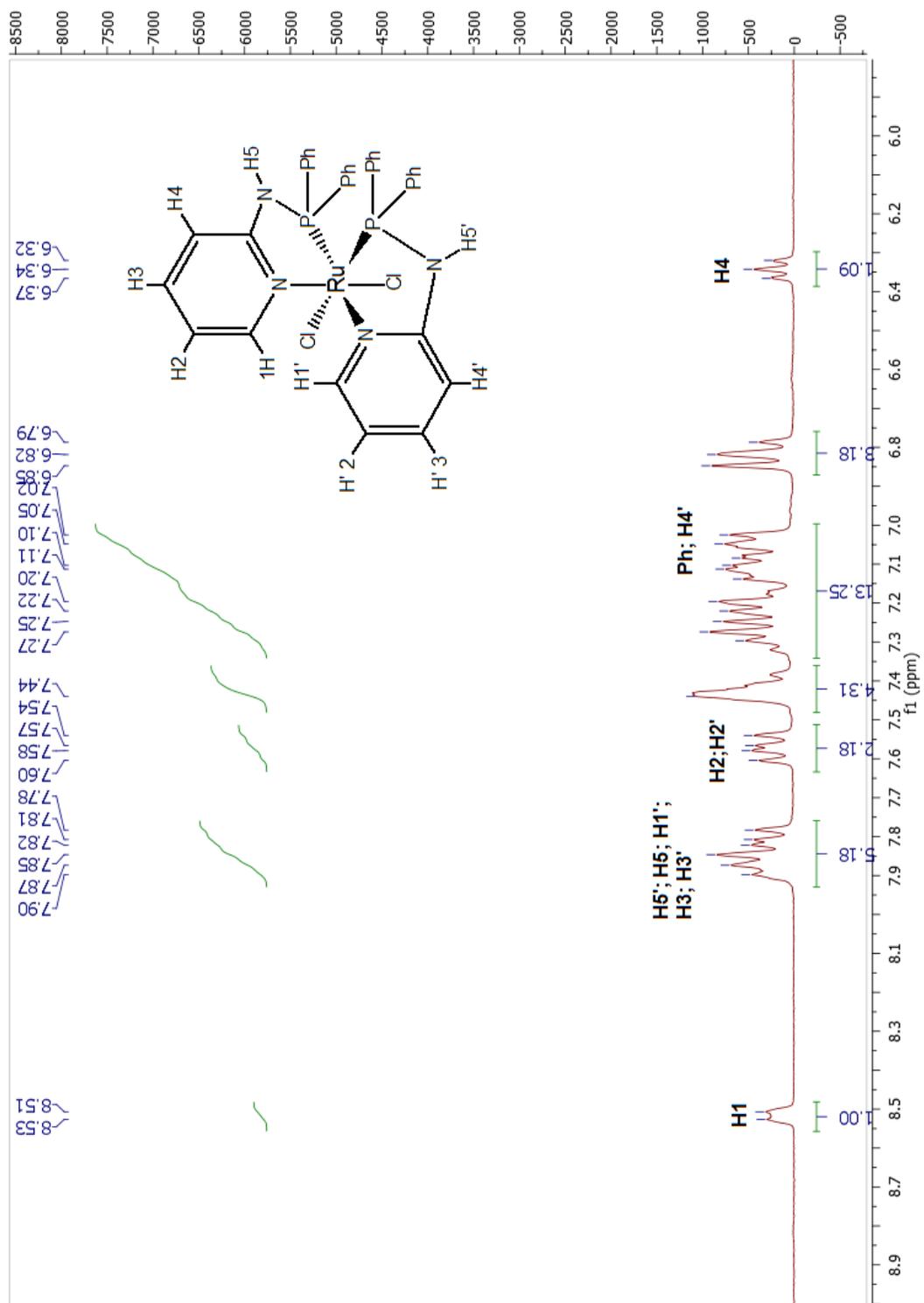
¹H-RMN ligando *trans*-dicloro-*trans*-bis(2-(2-(difenilfosfino))etilpiridina)rutenio (II) (Ru2).



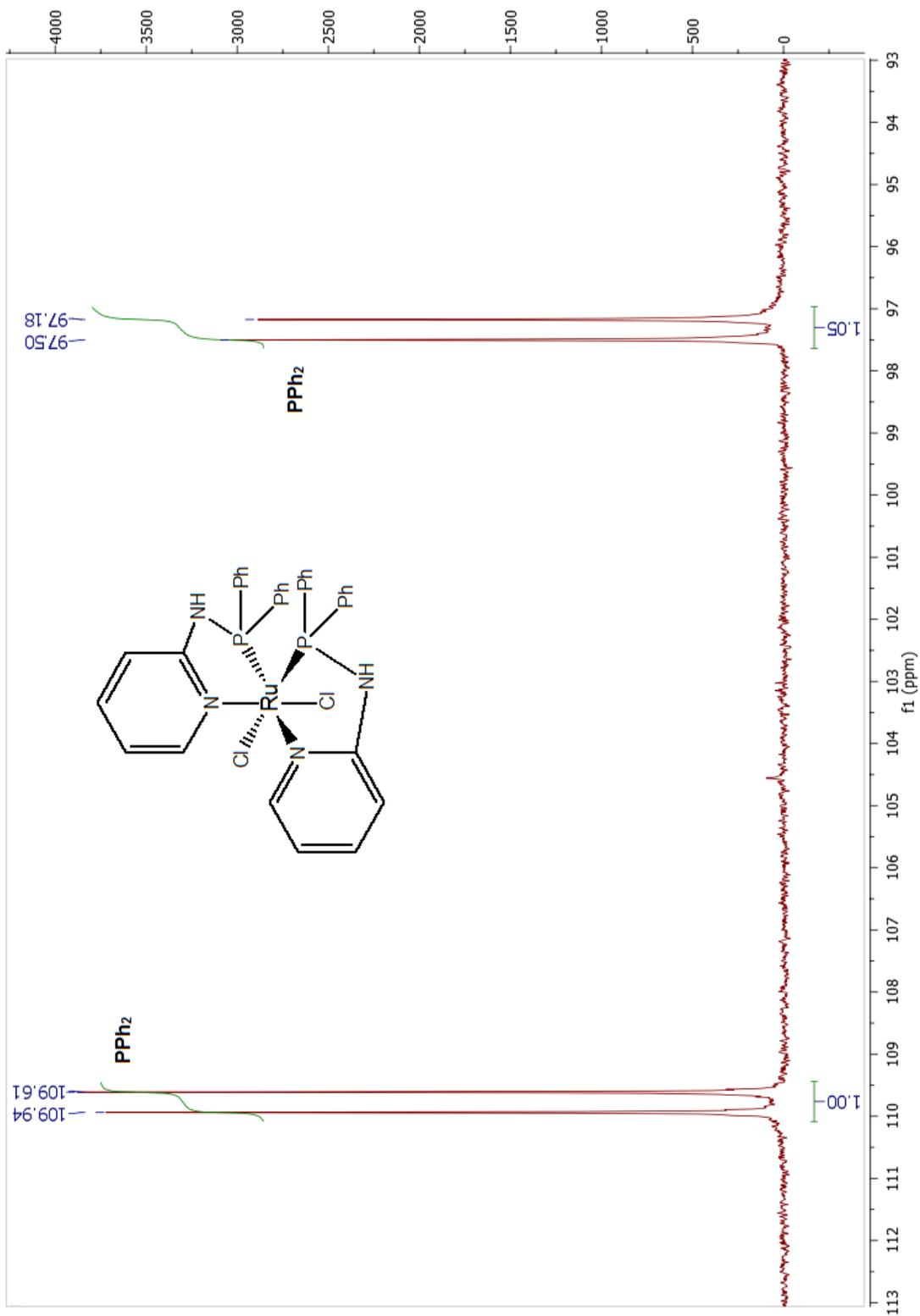
^{31}P -RMN ligando *trans*-dicloro-*trans*-bis(2-(2-(difenilfosfino))etilpiridina)rutenio (II) (Ru2).



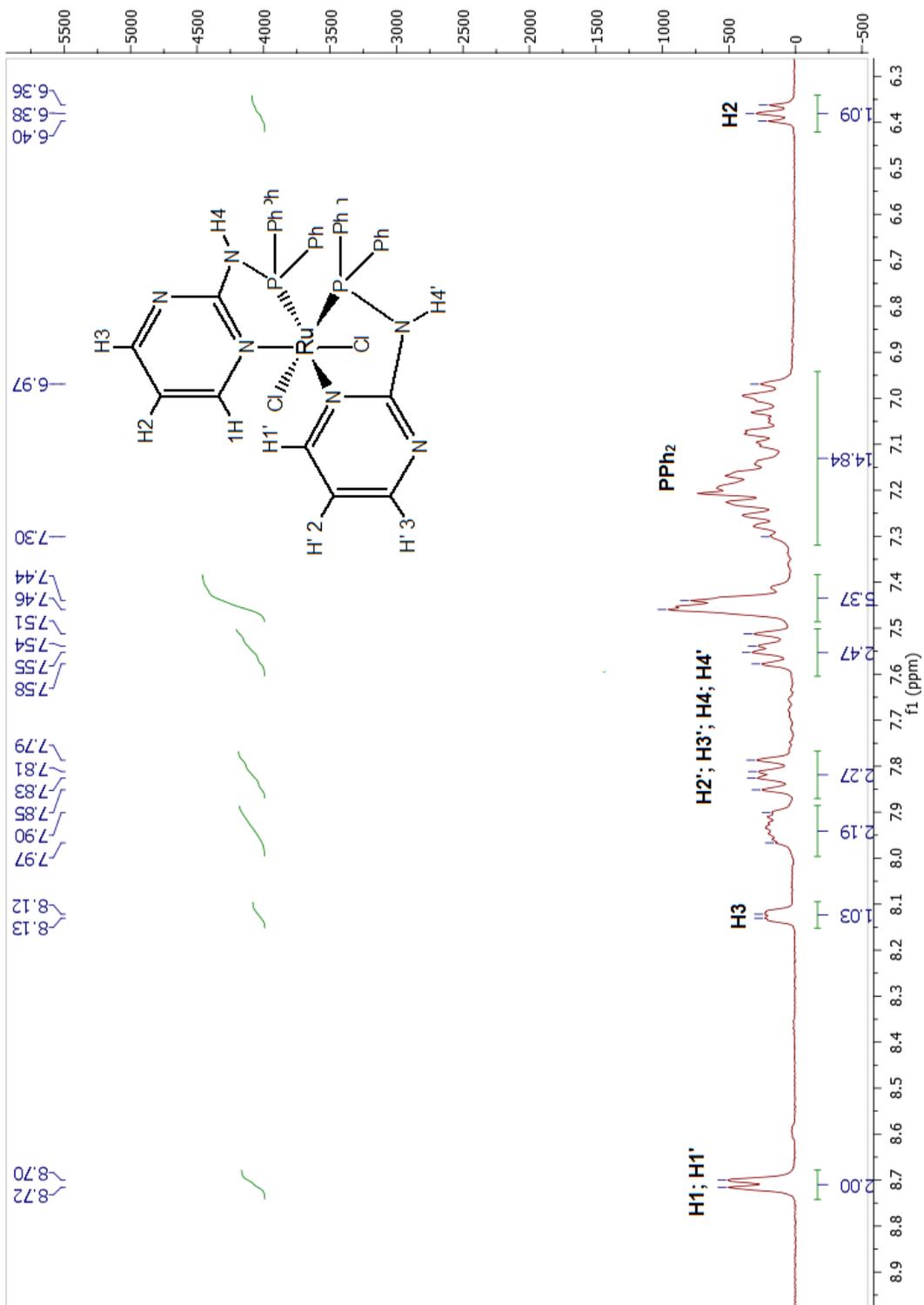
^1H -RMN complejo *cis*-dicloro-*cis-bis*(*N*-(difenilfosfino)-2-aminopiridina)rutenio(II) (Ru3).



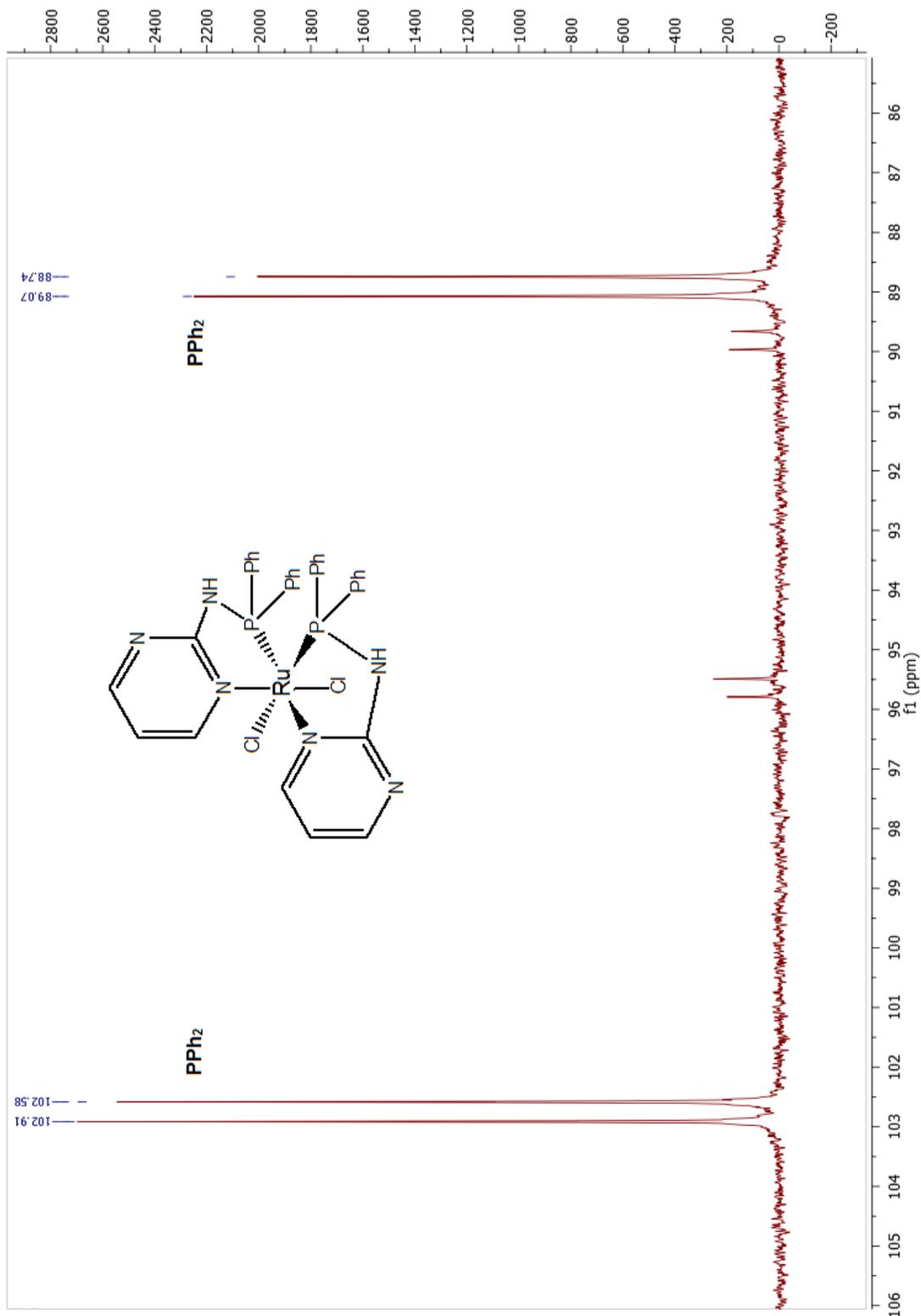
^{31}P -RMN complejo *cis*-dicloro-*cis*-bis(N-(difenilfosfino)-2-aminopiridina)rutenio(II) (Ru3).



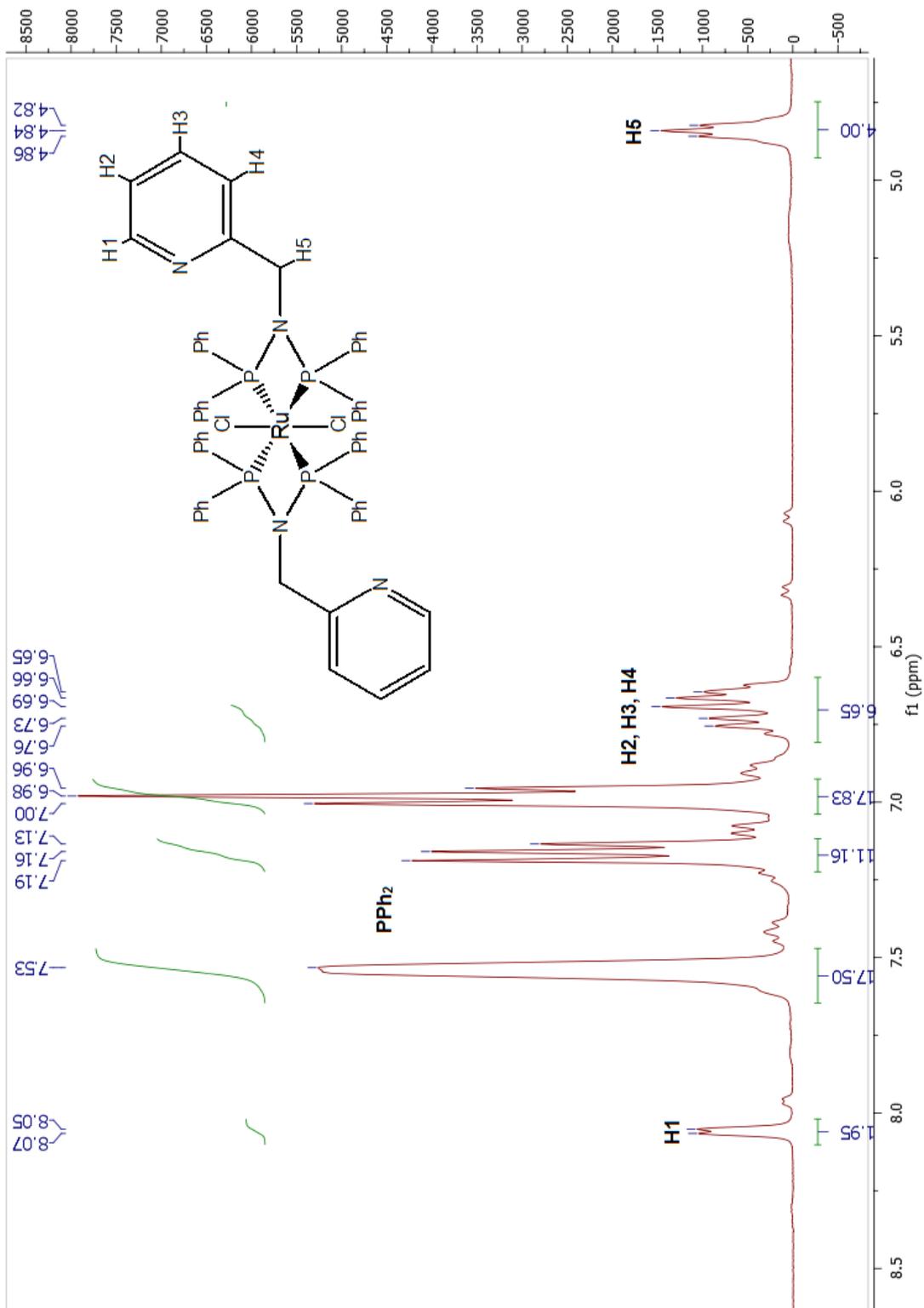
^1H -RMN complejo *cis*-dicloro-*cis*-bis(N-(difenilfosfino)-2-aminopirimidina) rutenio (II) (Ru4).



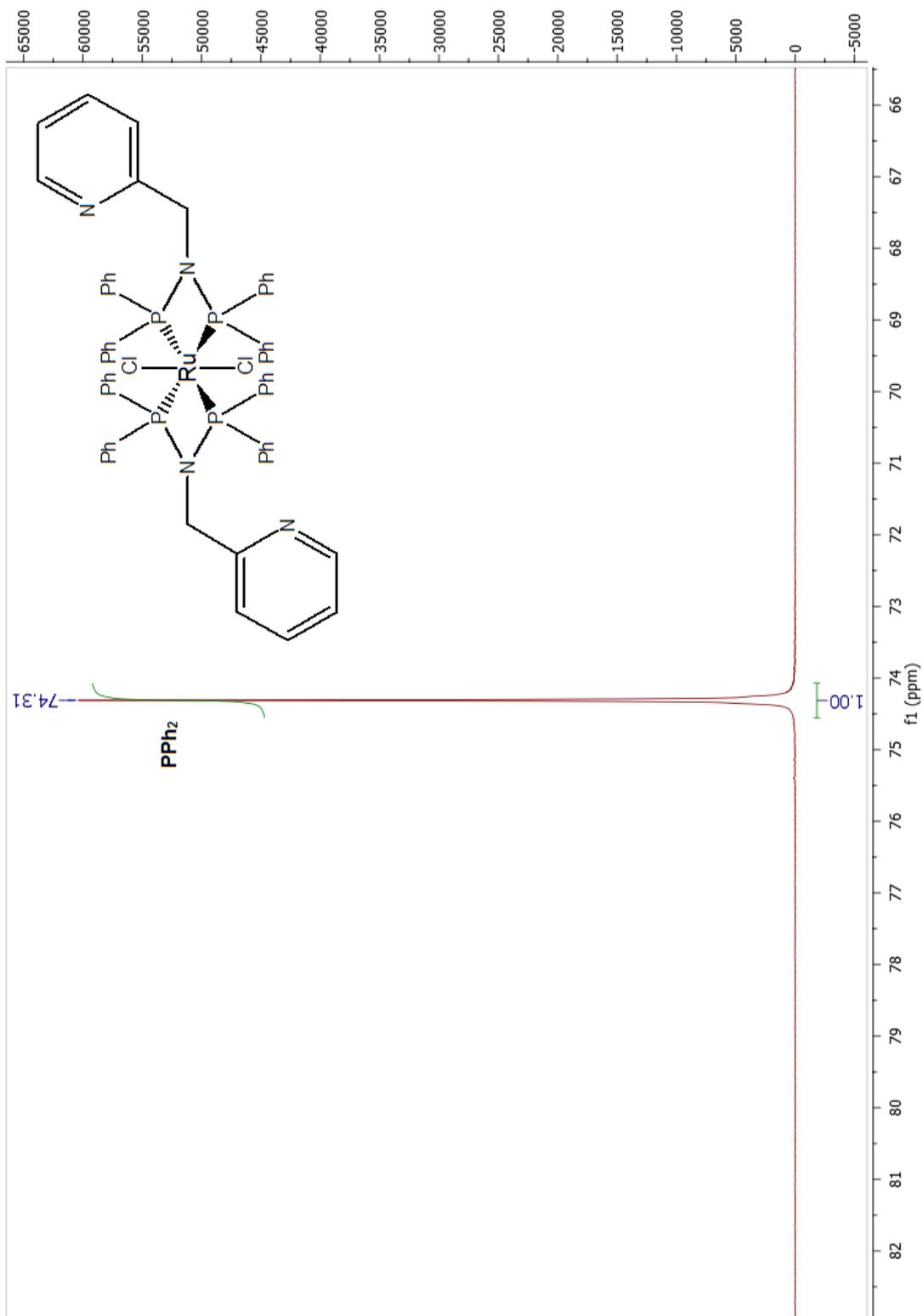
^{31}P -RMN complejo *cis*-dicloro-*cis*-bis(N-(difenilfosfino)-2-aminopirimidina) rutenio (II) (Ru4).



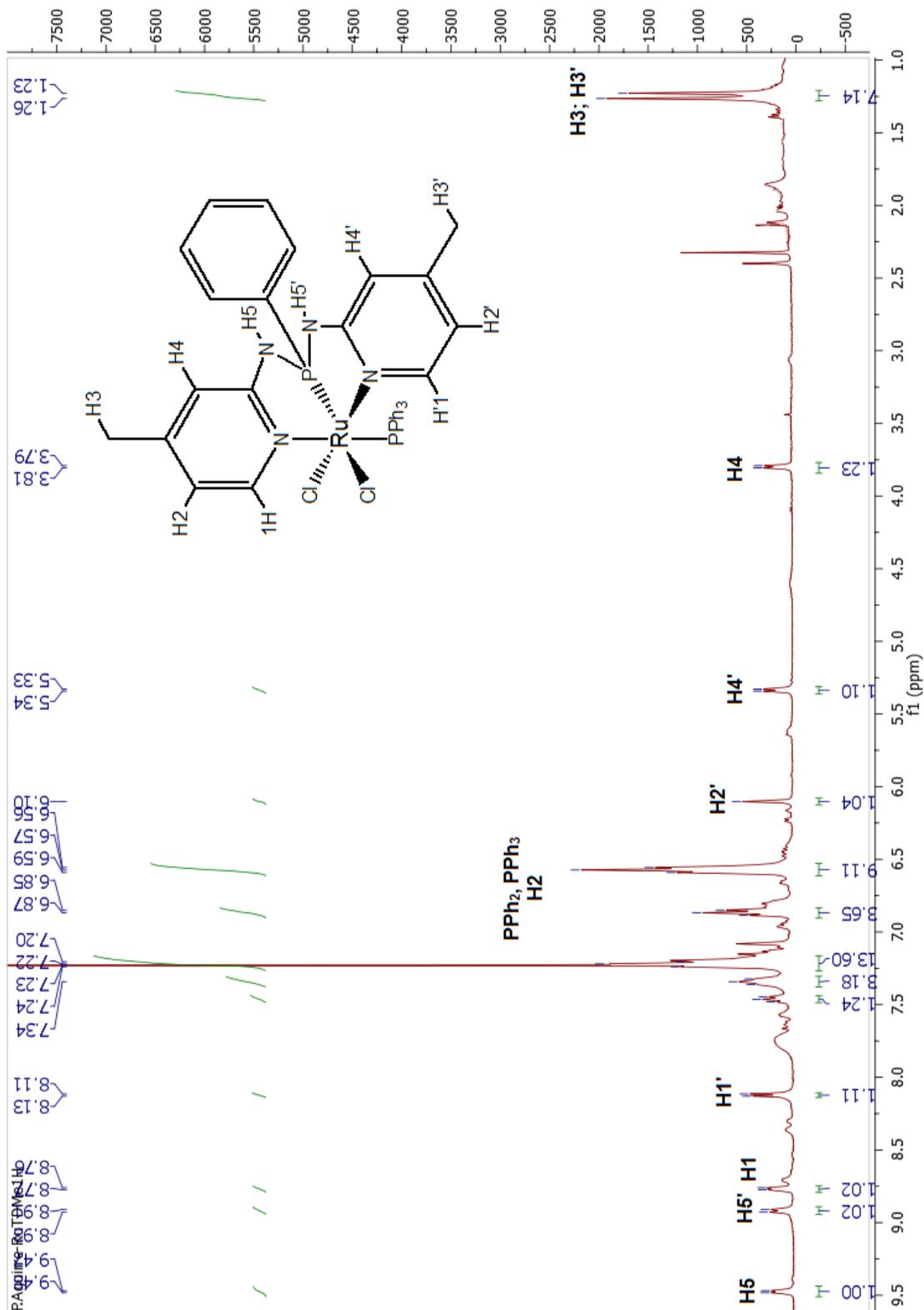
^1H -RMN complejo diclorobis(N,N-bis(difenilfosfino)(piridin-2-il)metanamina) rutenio (II) (Ru5).



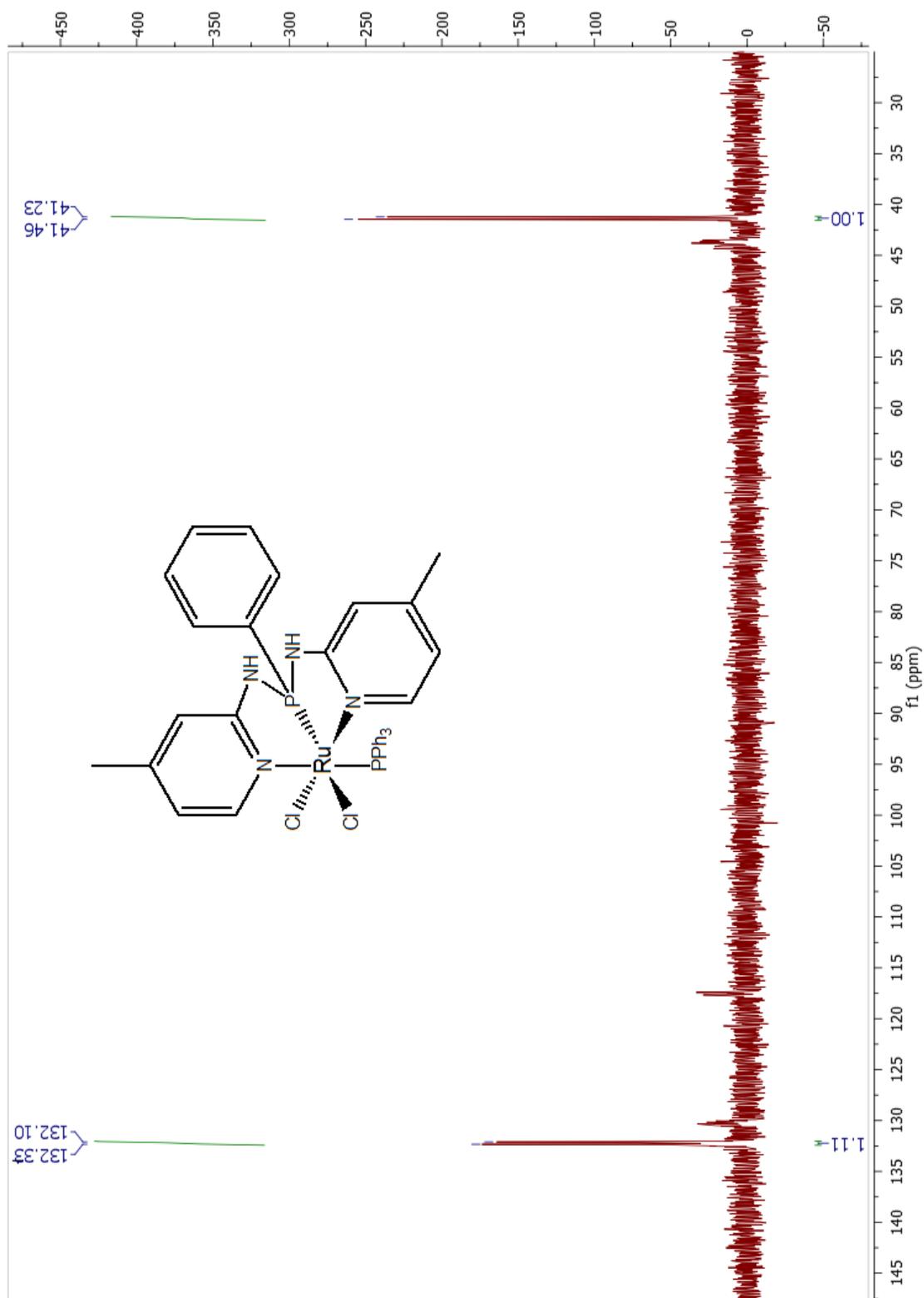
^{31}P -RMN complejo diclorobis(N,N-bis(difenilfosfino)(piridin-2-il)metanamina) rutenio (II) (Ru5).



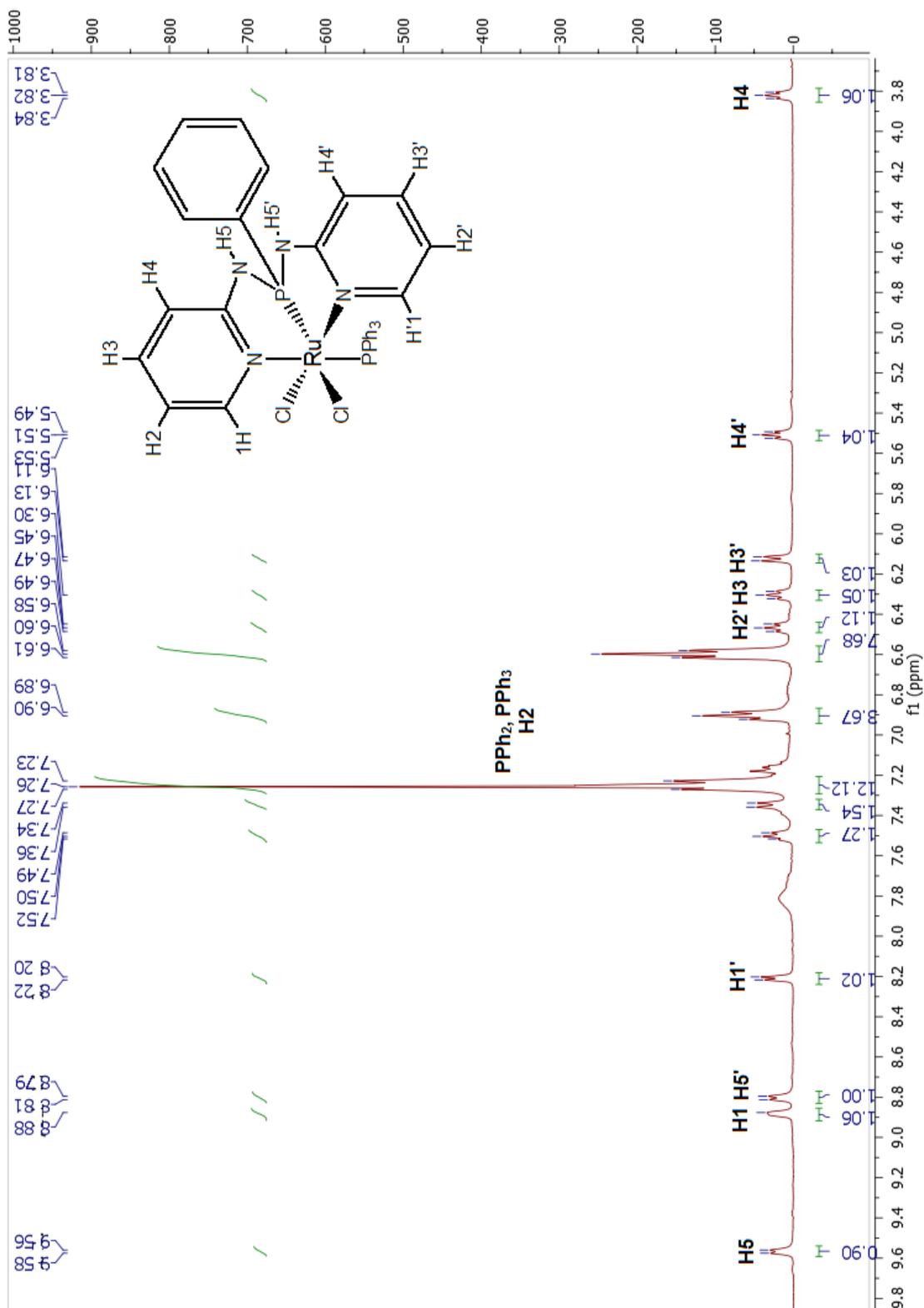
¹H-RMN complejo *cis*-dicloro(*N,N'*-bis(4-metilpiridin-2-il)-1-fenildi aminfosfina)(trifenilfosfona)rutenio (II) (Ru8).



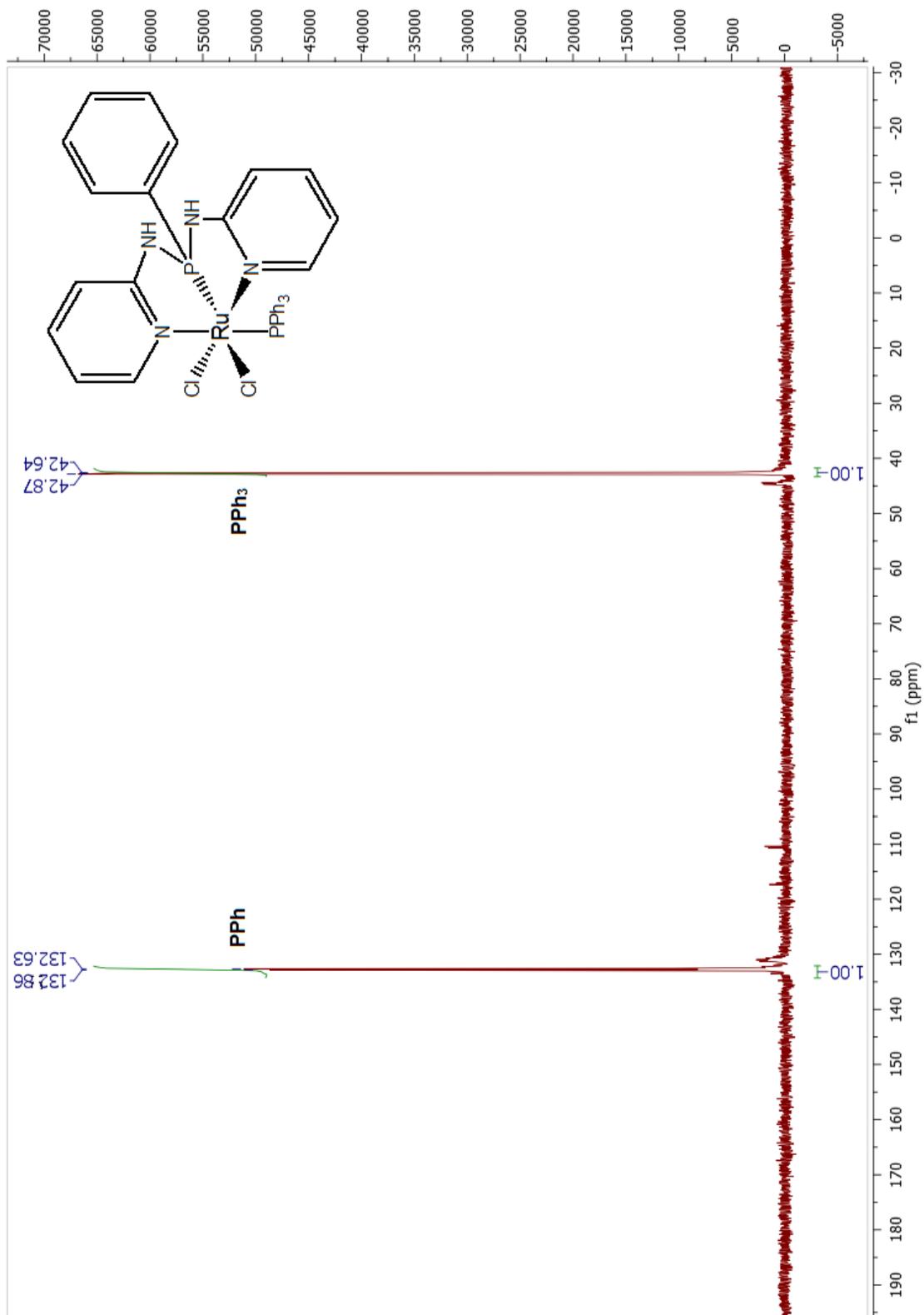
^{31}P -RMN complejo *cis*-dicloro(*N,N'*-bis(4-metilpiridin-2-il)-1-fenildi
aminfosfina)(trifenilfosfeno)rutenio (II) (Ru8).



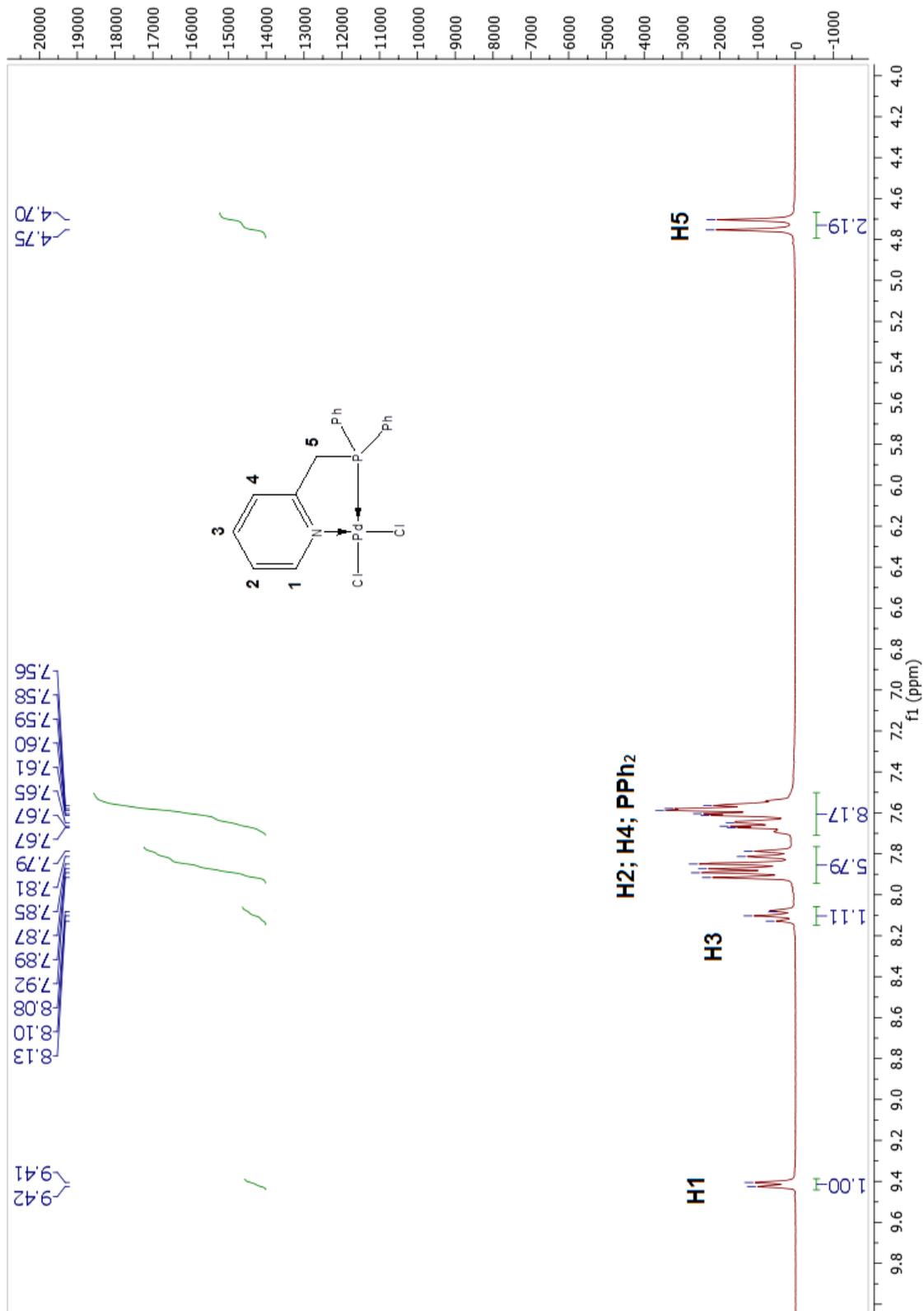
¹H-RMN complejo *cis*-dicloro(1-fenil-*N,N'*-di(piridin-2-il)di
aminofosfina)(trifenilfosfona)rutenio (II) (Ru9).



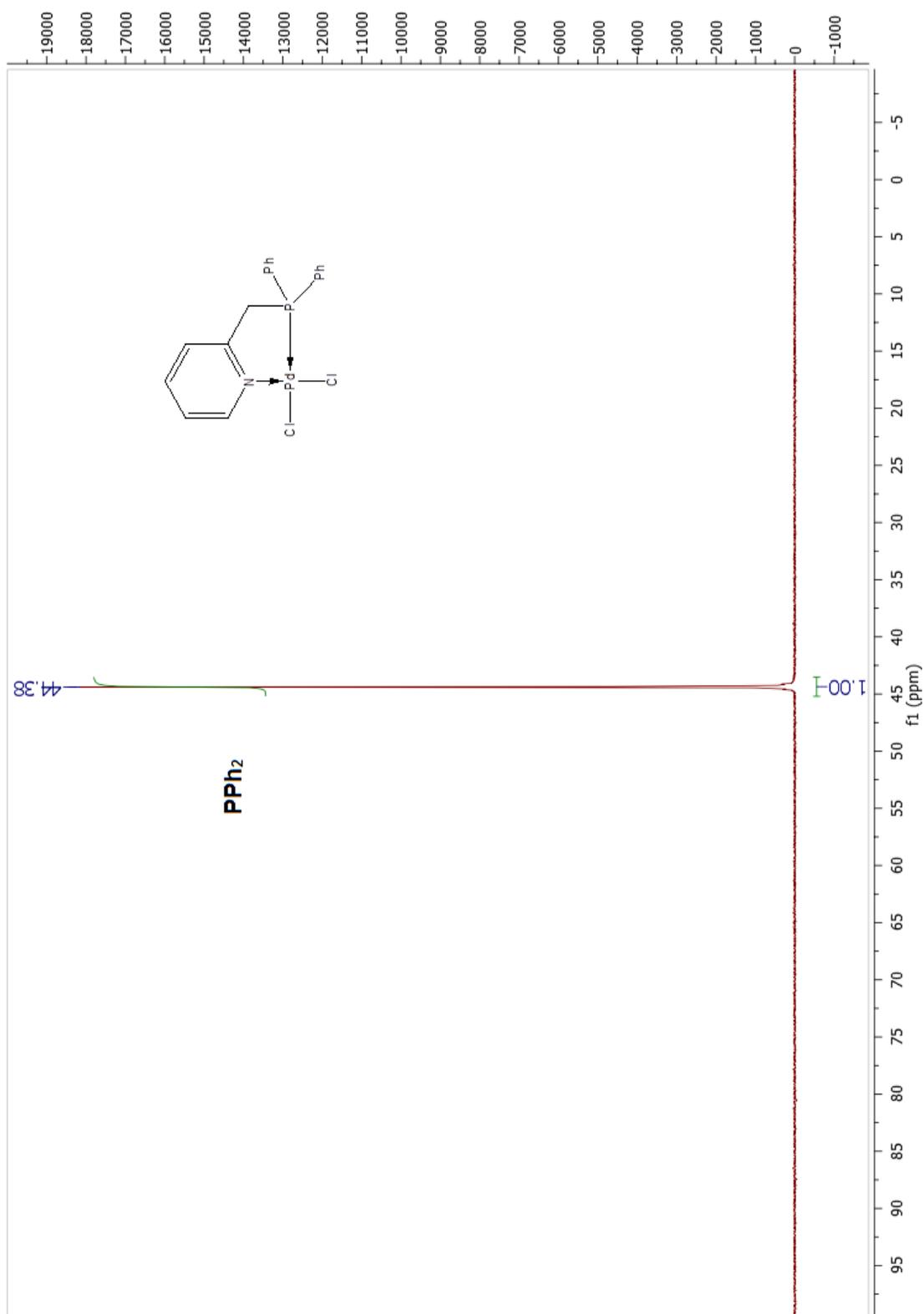
³¹P-RMN complejo *cis*-dicloro(1-fenil-*N,N*-di(piridin-2-il)di
aminofosfina)(trifenilfosfona)rutenio (II) (Ru9).



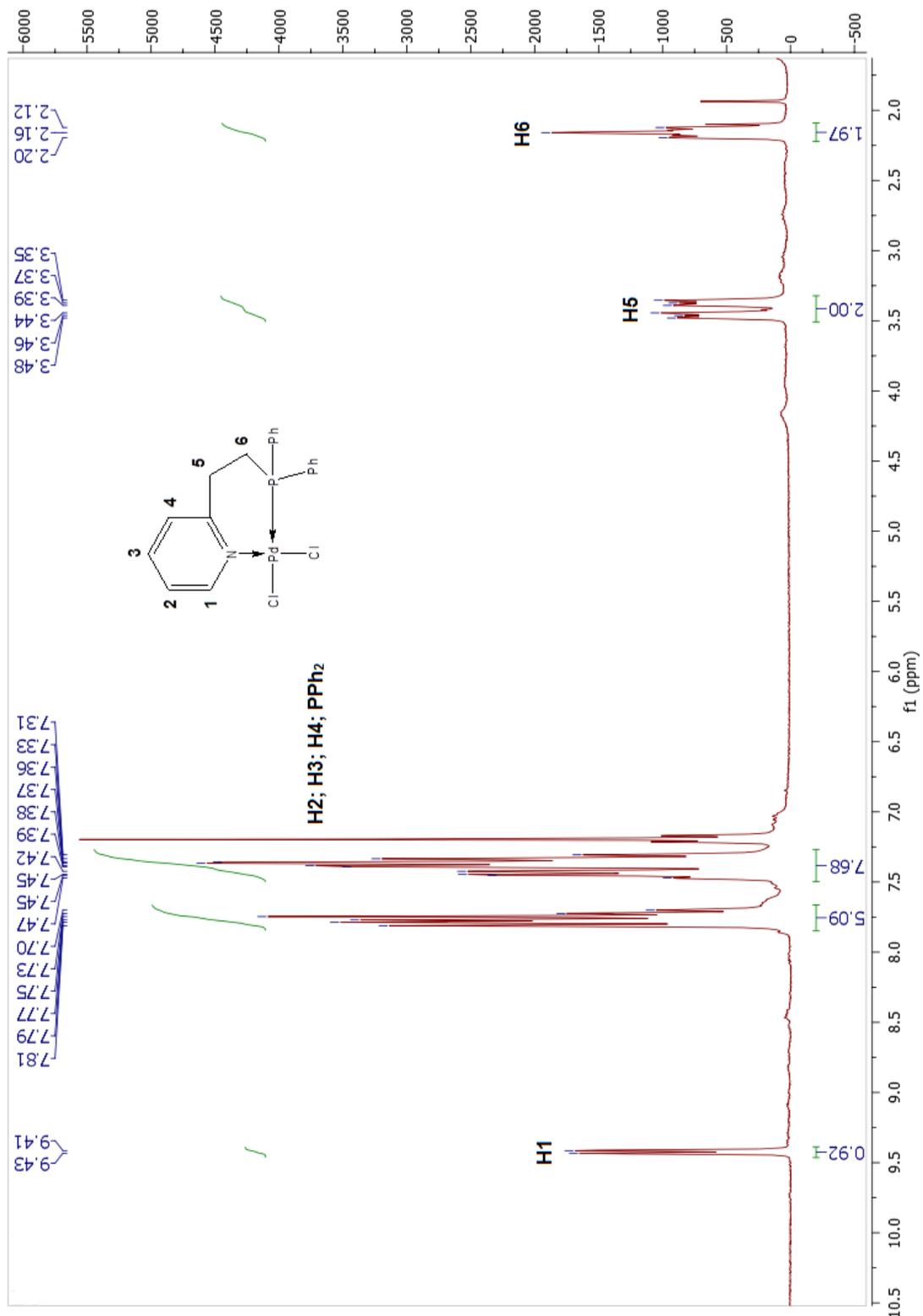
¹H-RMN complejo dicloro(2-(difenilfosfino)metilpiridina)paladio (II) (Pd1).



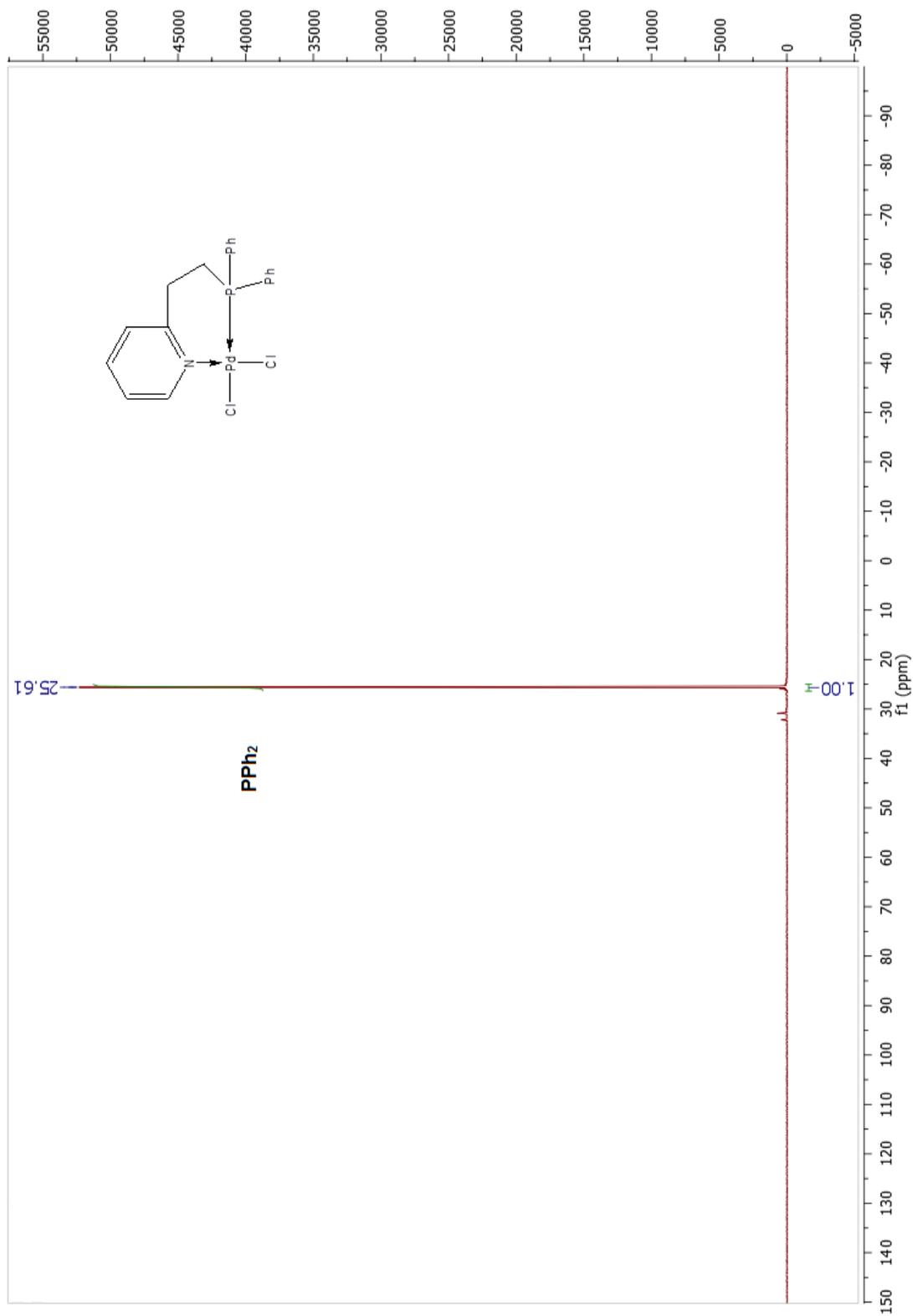
^{31}P -RMN complejo dicloro(2-(difenilfosfino)metilpiridina)paladio (II) (Pd1).



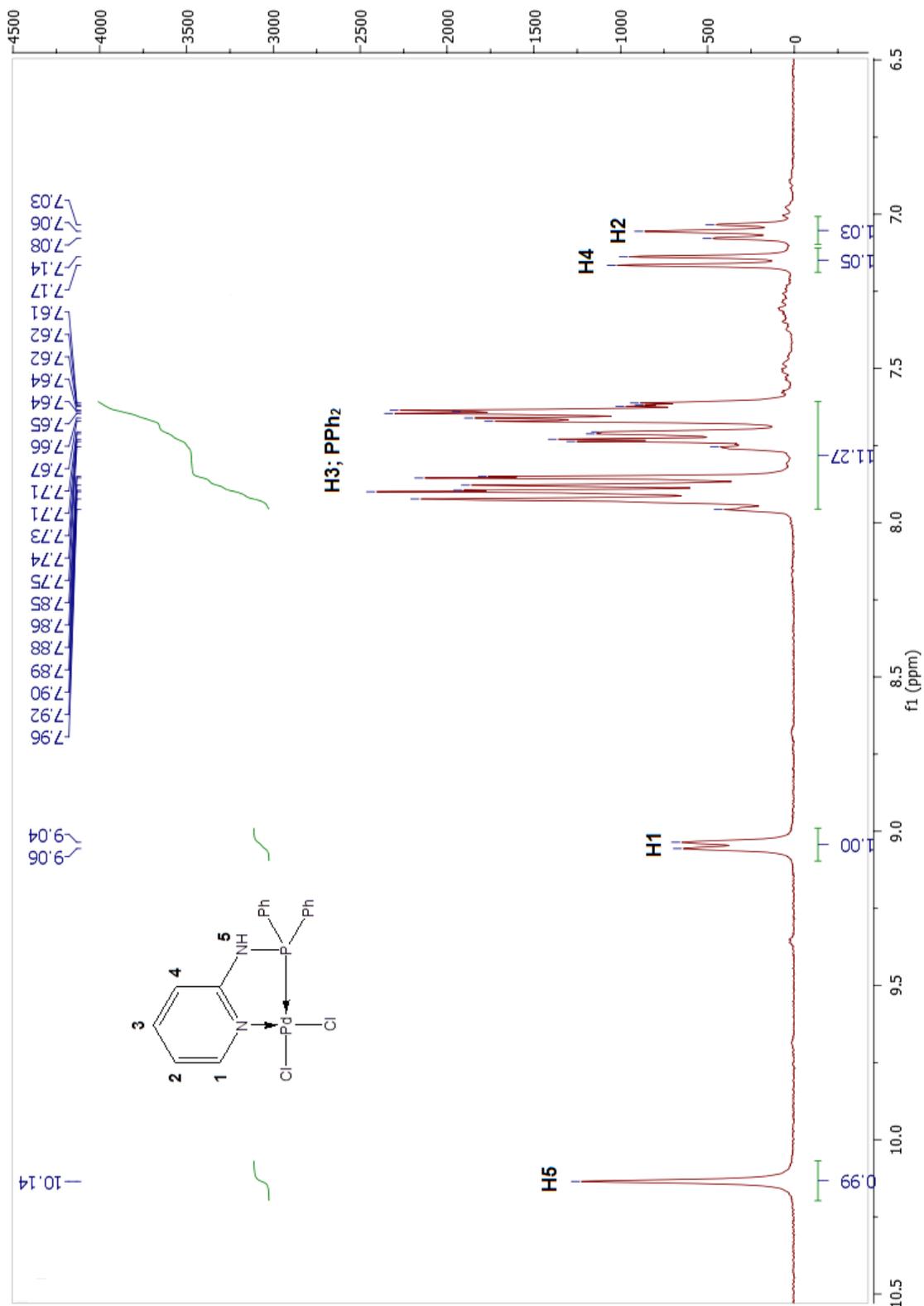
^1H -RMN complejo dicloro(2-(2-(difenilfosfino))etilpiridina)paladio (II) (Pd_2).



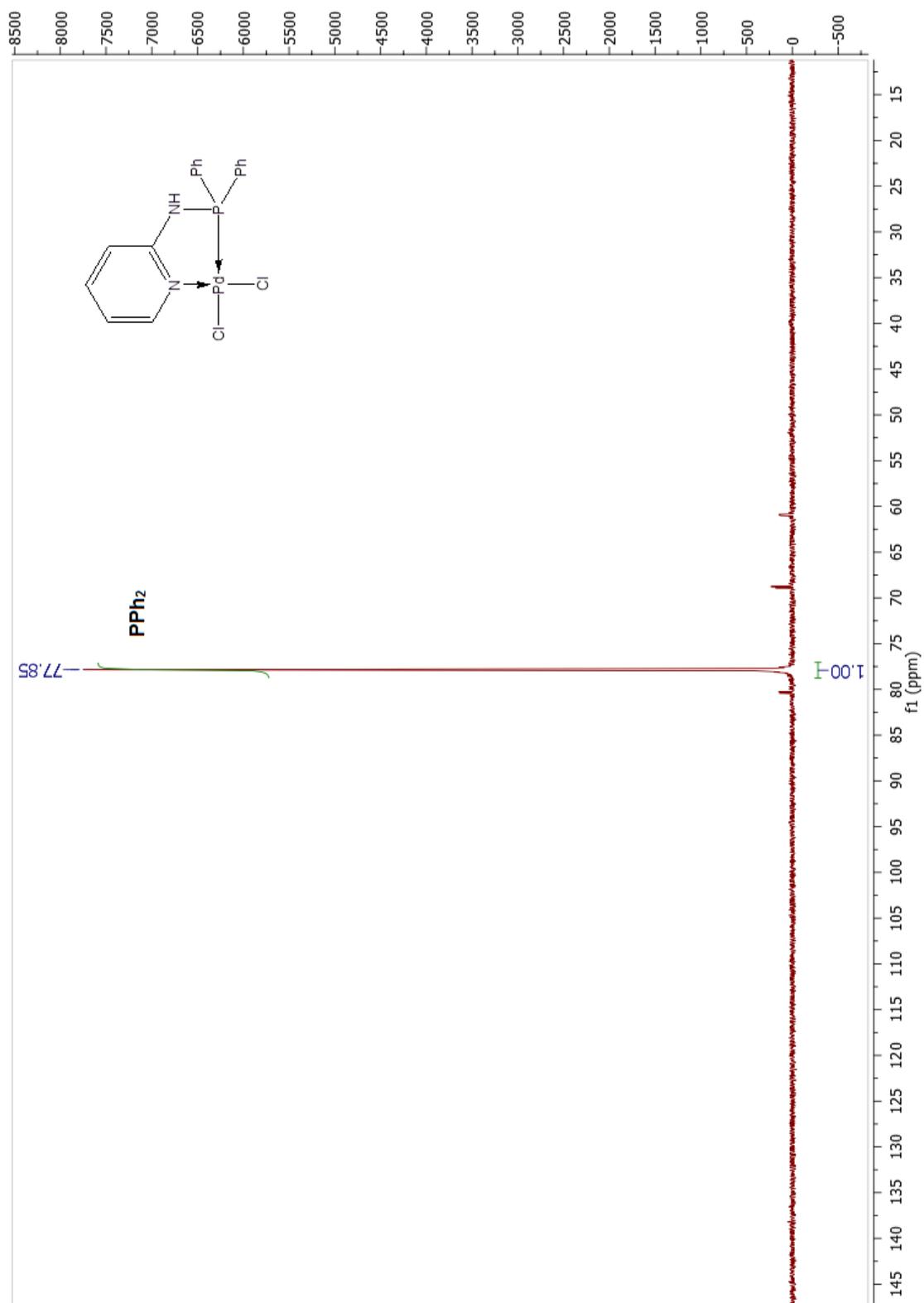
^{31}P -RMN complejo dicloro(2-(2-(difenilfosfino))etilpiridina)paladio (II) (Pd_2).



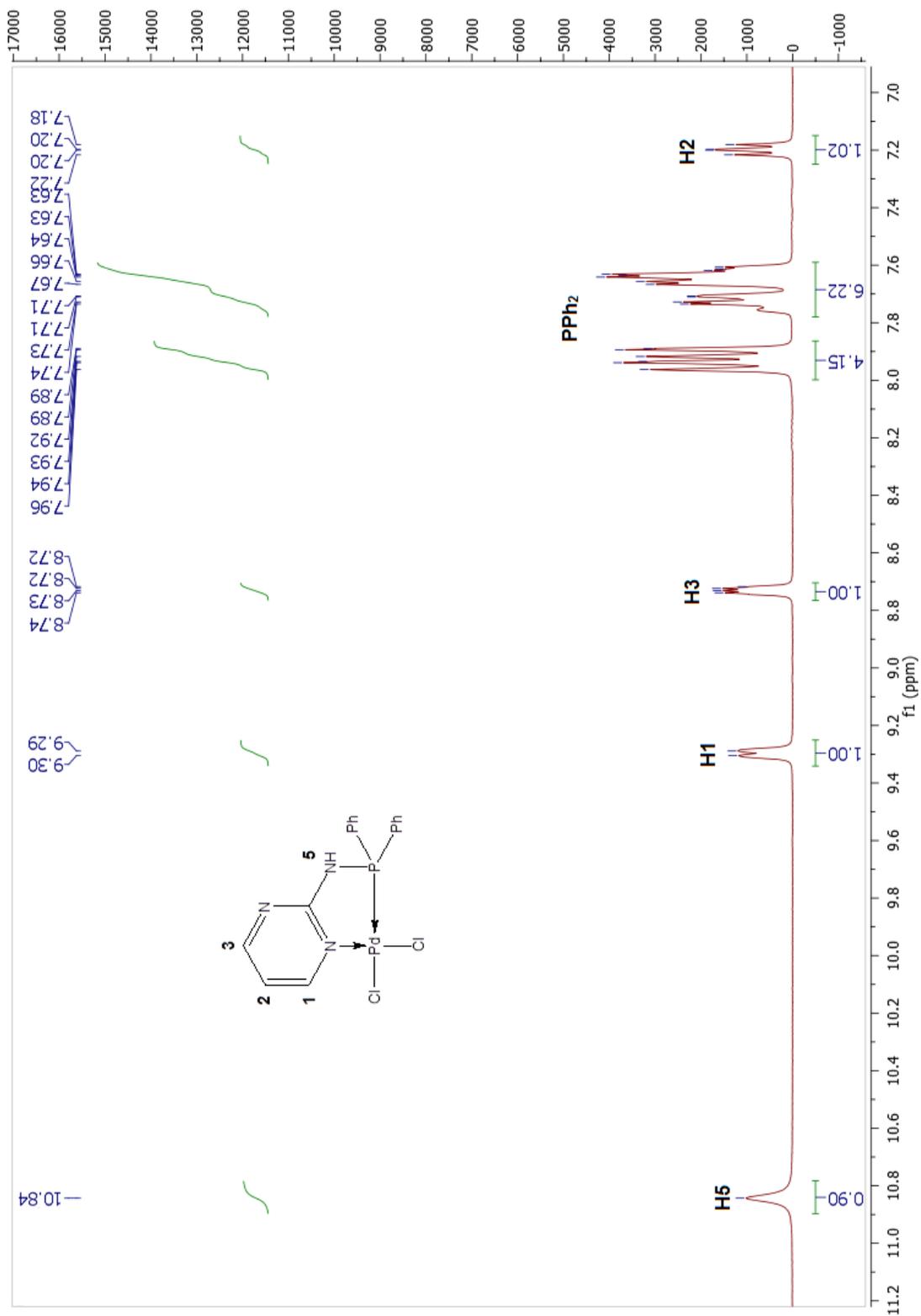
^1H -RMN complejo dicloro(*N*-(difenilfosfino)-2-aminopiridina)paladio (II) (Pd3).



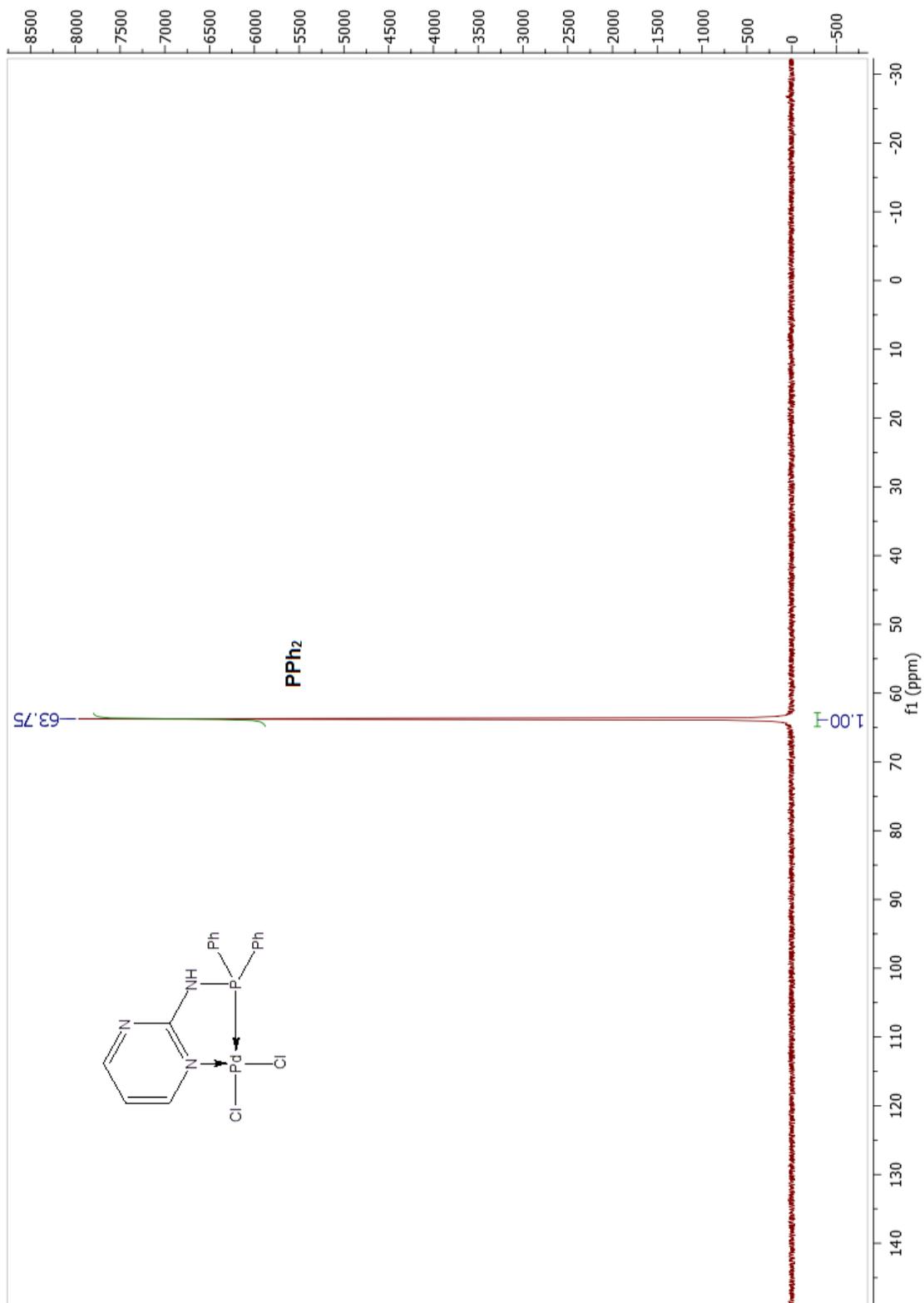
^{31}P -RMN complejo dicloro(*N*-(difenilfosfino)-2-aminopiridina)paladio (II) (Pd3).



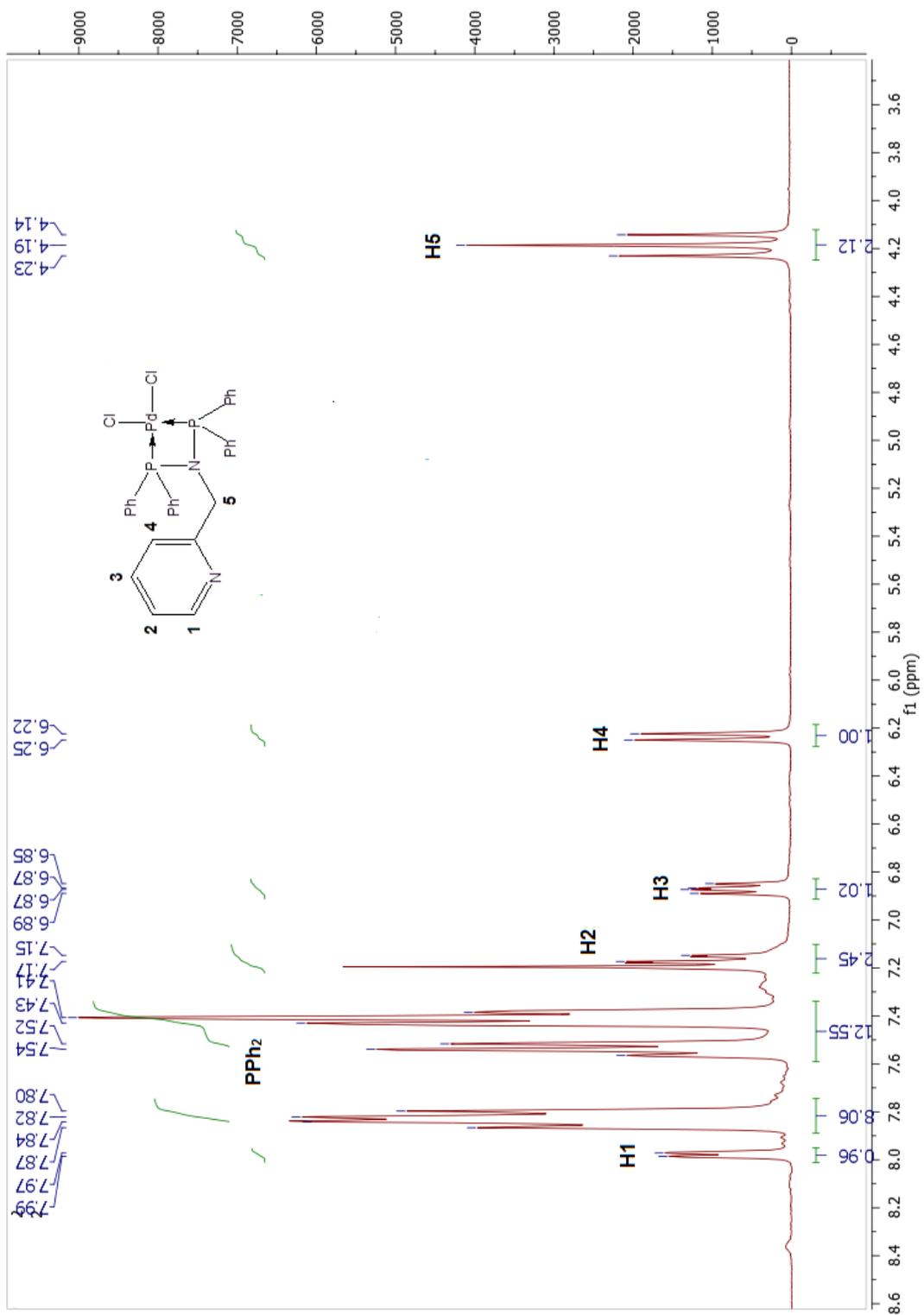
¹H-RMN complejo dicloro(*N*-(difenilfenilfosfino)-2-aminopirimidina)paladio (II) (Pd4).



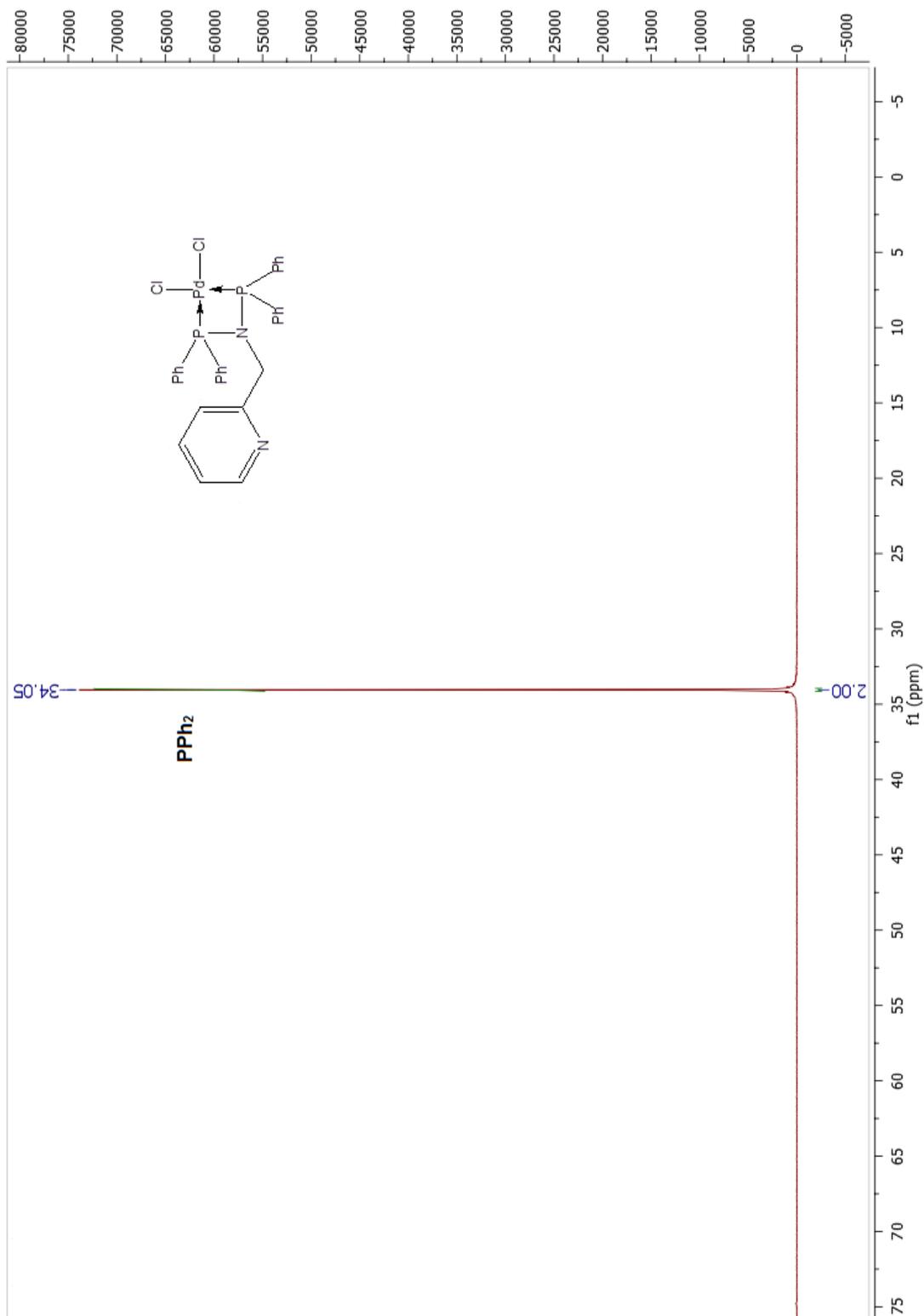
^{31}P -RMN complejo dicloro(*N*-(difenilfenilfosfino)-2-aminopirimidina)paladio (II) (Pd4)



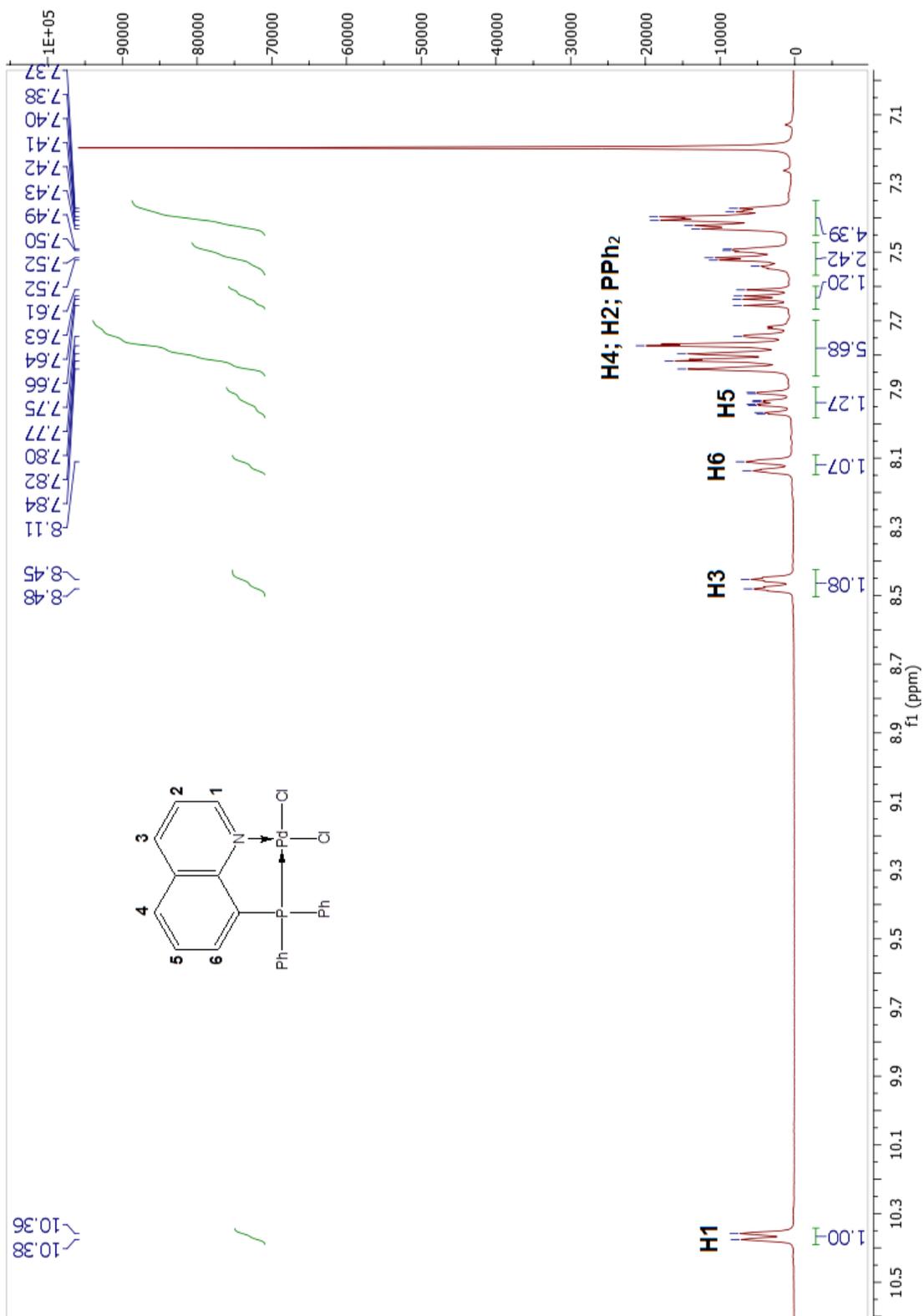
^1H -RMN complejo dicloro(*N,N*-bis(difenilfosfino)(piridin-2-il)metanamina) paladio (II) (Pd5).



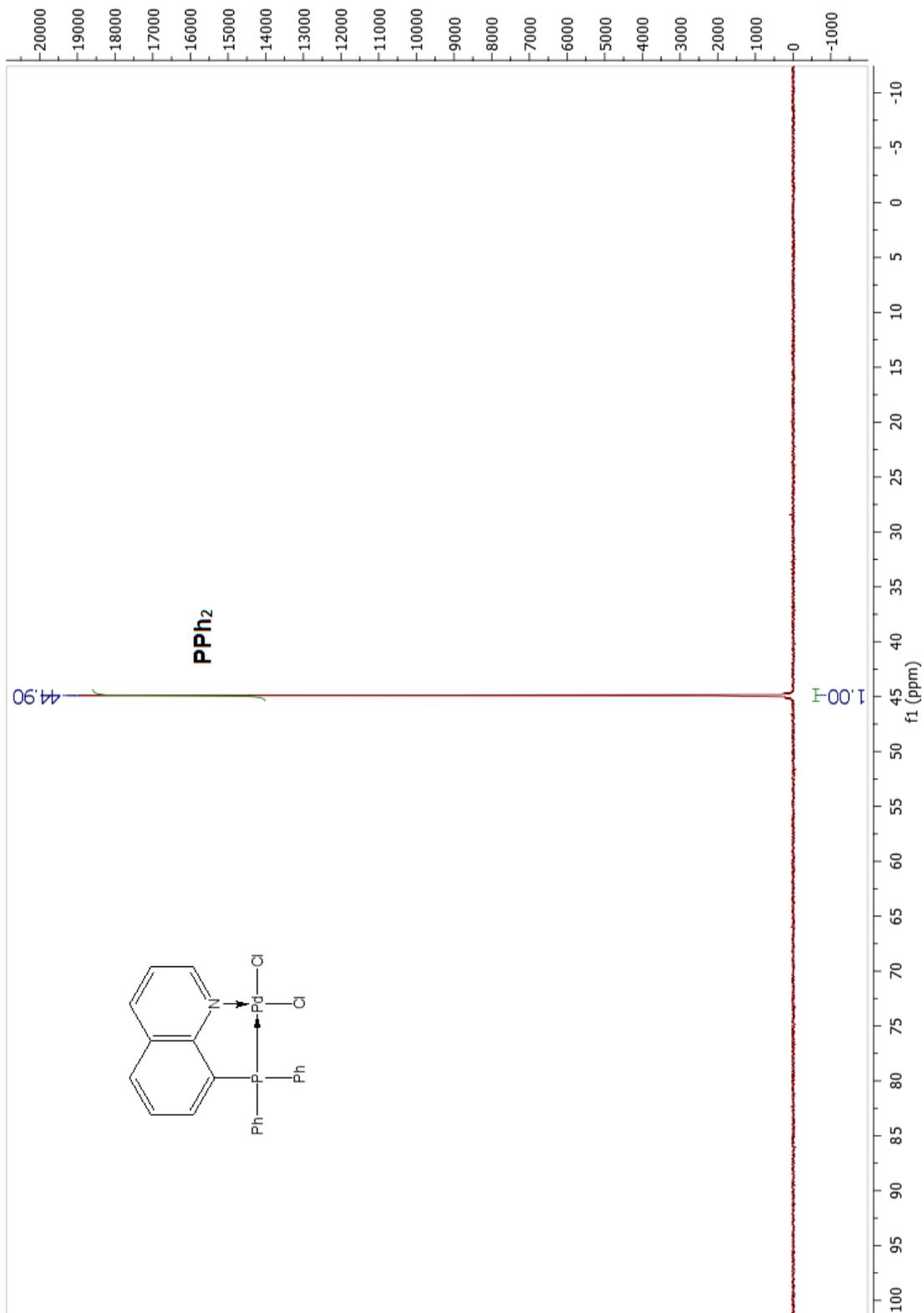
^{31}P -RMN complejo dicloro(*N,N*-bis(difenilfosfino)(piridin-2-il)metanamina) paladio (II) (Pd5).



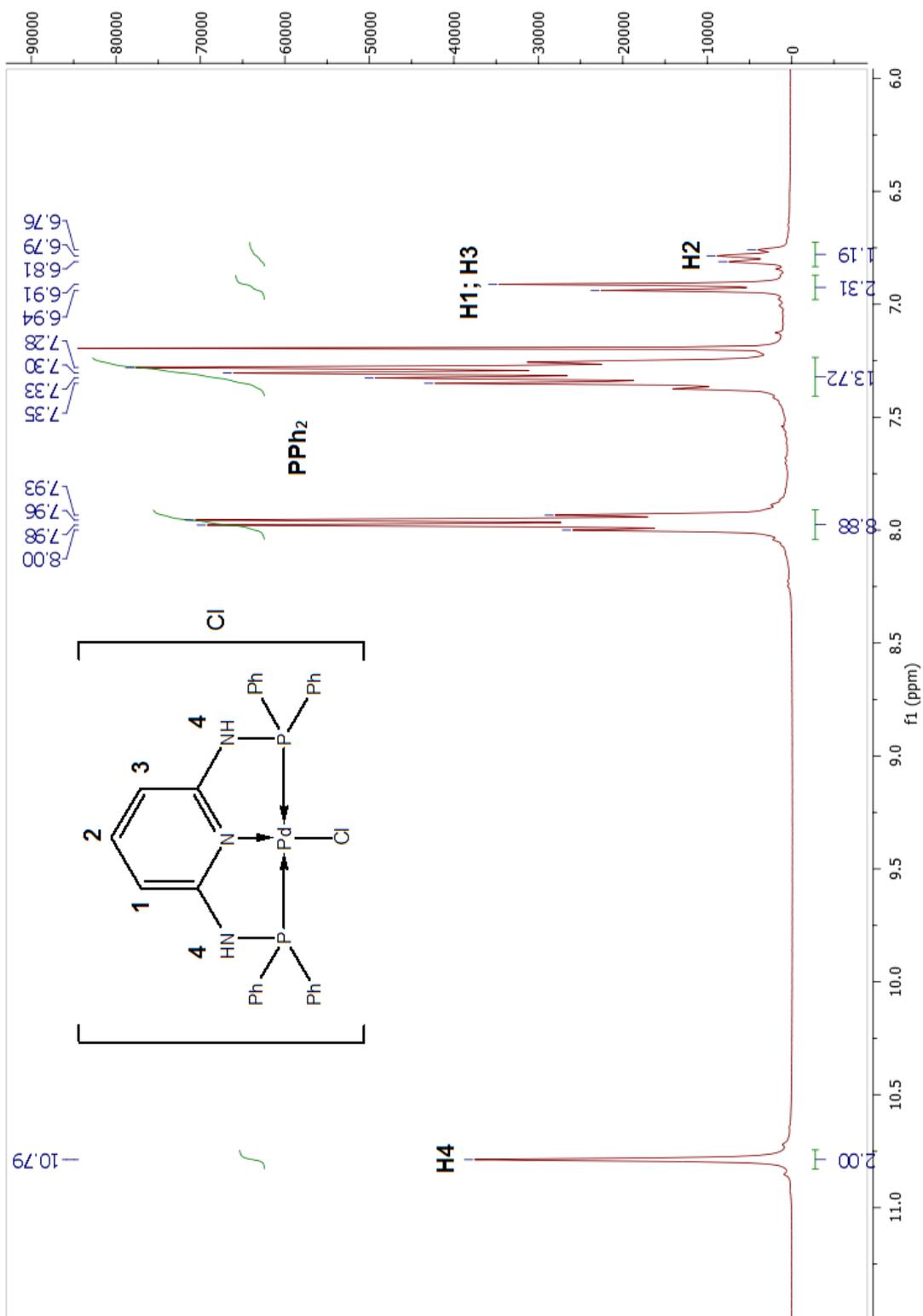
^1H -RMN complejo dicloro(*N*-(difenilfosfino)quinolin-8-amina)paladio (II) (Pd6).



^{31}P -RMN complejo dicloro(*N*-(difenilfosfino)quinolin-8-amina)paladio (II) (Pd6).



^1H -RMN complejo cloruro de cloro(N^2, N^6 -(difenilfosfino)piridina-2,6-diamina- P, P', N)paladio (II) (Pd7).



^{31}P -RMN complejo cloruro de cloro(N^2,N^6 -(difenilfosfino)piridina-2,6-diamina- P,P',N)paladio (II) (Pd7).

