



UNIVERSIDAD DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS

CARRERA DE QUÍMICA

**VALORIZACIÓN DE BIOMASA MEDIANTE HIDROGENACIÓN
CATALÍTICA UTILIZANDO COMPLEJOS DE IRIDIO(I) CON
LIGANDOS FÓSFORO-NITRÓGENO**

Memoria para optar el título de Químico

Autor de tesis:

Vicente Ignacio López Barahona

Profesores guía:

Dr. Pedro Auirre Álvarez

Dr. Gonzalo Valdebenito Acuña

Comisión:

Dr. Pablo Fuentealba Castro

Dr. José Parada Aliste

Santiago de Chile – 2023



UNIVERSIDAD DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS

CARRERA DE QUÍMICA

**“VALORIZACIÓN DE BIOMASA MEDIANTE HIDROGENACIÓN
CATALÍTICA UTILIZANDO COMPLEJOS DE IRIDIO(I) CON
LIGANDOS FÓSFORO-NITRÓGENO”**

Firmas:

Director de tesis:

Dr. Pedro Aguirre Álvarez:

Co-director de tesis:

Dr. Gonzalo Valdebenito Acuña:

Profesor patrocinante:

Dr. Pedro Aguirre Álvarez:

Dedicado al Checho.

Porque siempre hay que

echarle pa'delante

INDICE DE CONTENIDOS

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 BIOMASA	1
1.2 CATALIZADORES	9
1.3 HIDROGENACIÓN.....	15
1.4 LIGANDOS FÓSFORO-NITRÓGENO	19
1.5 ACTIVIDAD Y SELECTIVIDAD	23
2. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	25
2.1 HIPÓTESIS	25
2.2 OBJETIVOS	25
2.2.1 Objetivo general.....	25
2.2.2 Objetivos específicos	26
3. MATERIALES Y MÉTODOS	27
3.1 MATERIALES.....	27
3.1.1 Solventes y reactivos.....	27
3.1.2 Equipamiento utilizado para caracterización y cuantificación de muestras	28
3.2 MÉTODO	30
3.2.1 Síntesis de ligandos.....	30
3.2.1.1 Síntesis de N-(difenilfosfino)-2-aminopirídina (L1).....	32
3.2.1.2 Síntesis de N-(difenilfosfino)-2-aminopirimidina (L2) ..	34
3.2.1.3 Síntesis de N,N-bis(difenilfosfino)-2,6-diaminopirídina (L3)	36
3.2.1.4 Síntesis de 2-[(difenilfosfino)metil]-pirídina (L4).....	38
3.2.2 Síntesis de complejos de iridio (I).....	41

3.2.2.1	Síntesis de dicloro-bis(1,5-ciclooctadien)-diiridio(I) (C1)	41
3.2.2.2	Síntesis de cloro-tris(trifenilfosfino)iridio(I) (C2)	43
3.2.3	Ensayos catalíticos	44
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	46
4.1	HIDROGENACIÓN CATALÍTICA DE FURFURAL	46
4.1.1	Determinación de las condiciones catalíticas para la reacción de hidrogenación de furfural por transferencia de hidrógeno	46
4.1.1.1	Estudio de los precursores de iridio (I) y tiempos de reacción	46
4.1.1.2	Estudio del efecto del ligando P,N en la actividad y selectividad	49
4.1.1.3	Estudio del efecto de la base en la conversión de furfural	54
4.1.1.4	Estudio del efecto de la cantidad de ácido fórmico en la conversión de furfural	57
4.1.1.5	Estudio del efecto de la temperatura sobre la conversión de furfural	59
4.1.1.6	Estudio de hidrogenación de furfural mediante el uso presión de H ₂	61
4.1.2	Estudio de conversión de furfural ante diferentes cargas de sustrato	62
4.2	MECANISMO DE REACCIÓN PROPUESTO	65
5.	CONCLUSIONES	70
6.	BIBLIOGRAFÍA	72
7.	ANEXOS	82
7.1	RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR DE LIGANDOS FÓSFORO-NITRÓGENO	82
7.1.1	¹ H-RMN de N-(difenilfosfino)-2-aminopiridina (L1)	82

7.1.2	³¹ P-RMN de N-(difenilfosfino)-2-amino-piridina (L1)	83
7.1.3	¹ H-RMN de N-(difenilfosfino)-2-amino-pirimidina (L2).....	84
7.1.4	³¹ P-RMN de N-(difenilfosfino)-2-amino-pirimidina (L2).....	85
7.1.5	¹ H-RMN de N ² ,N ⁶ -bis(difenilfosfino)-2,6-diamino-piridina (L3)	86
7.1.6	³¹ P-RMN de N ² ,N ⁶ -bis(difenilfosfino)-2,6-diamino-piridina (L3)	87
7.1.7	¹ H-RMN de 2-(difenilfosfino)metil-piridina (L4)	88
7.1.8	³¹ P-RMN de 2-(difenilfosfino)metil-piridina (L4).....	89
7.2	RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR DE COMPLEJOS DE IRIDIO(I) ...	90
7.2.1	¹ H-RMN de dicloro-bis(1,5-ciclooctadien)-diiridio(I) (C1) ..	90
7.2.2	¹ H-RMN de cloro-tris(trifenilfosfino)-iridio(I) (C2)	91
7.2.3	³¹ P-RMN de cloro-tris(trifenilfosfino)-iridio(I) (C2).....	92
7.3	ANÁLISIS DE CROMATOGRAFÍA GASEOSA ACOPLADA A ESPECTRÓMETRO DE MASAS (GC-MS)	93

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Matriz energética primaria en Chile y el mundo. (Fuente: IEA, Ministerio de Energía de Chile).....	2
Figura 2. Biomasa vegetal y sus posibles transformaciones.	6
Figura 3. Esquema de reacciones de hidrogenación del furfural y derivados.	8
Figura 4. Perfil de energía para una reacción sin presencia de catalizador y con presencia de catalizador.	9
Figura 5. Esquema de tipos de reacciones catalíticas.....	11
Figura 6. Ciclo catalítico del proceso de hidrogenación realizado por el catalizador de Wilkinson.	13
Figura 7. Esquemas de reacciones catalíticas de hidrogenación.....	16
Figura 8. Esquema de adición oxidativa para obtener un catalizador de Ir(III) a partir de hidrogenación de un complejo de Ir(I).....	17
Figura 9. Derivados de complejos de Ir(III) obtenidos por Vaska.	18
Figura 10. Ligandos fósforo-nitrógeno estudiados por Aguirre et. al.	22
Figura 11. Esquema de síntesis del ligando N-(difenilfosfino)-2-aminopiridina.....	32
Figura 12. Ligando N-(difenilfosfino)-2-amino-piridina.	32
Figura 13. Esquema de síntesis del ligando N-(difenilfosfino)-2-aminopirimidina.....	34
Figura 14. Ligando N-(difenilfosfino)-2-amino-pirimidina.	34

Figura 15. Esquema de síntesis del ligando N ² ,N ⁶ -bis(difenilfosfino)-2,6-diaminopiridina.....	36
Figura 16. Ligando N,N-bis(difenilfosfino)-2,6-diamino-piridina.....	36
Figura 17. Esquema de síntesis de 2-(trimetilsilil)-picolina.....	38
Figura 18. Esquema de síntesis de 2-(difenilfosfino)-picolina.....	39
Figura 19. Ligando 2-(difenilfosfino)-picolina.	39
Figura 20. Esquema de síntesis del complejo dicloro-bis(1,5-ciclooctadien)-diiridio(I).	41
Figura 21. Complejo dicloro-bis(1,5-ciclooctadien)-diiridio(I).	42
Figura 22. Esquema de síntesis del complejo cloro-tris(trifenilfosfino)iridio(I).....	43
Figura 23. Complejo cloro-tris(trifenilfosfino)-iridio(I).	43
Figura 24. Esquema de la reacción de hidrogenación de furfural por transferencia de hidrógeno catalizada por C1 y ligandos P,N.....	48
Figura 25. Ligandos usados para las pruebas catalíticas.	51
Figura 26. Precatalizador C1 + L2.	64
Figura 27. TON y TOF obtenidos como medida de estabilidad y actividad en la conversión de furfural.	64
Figura 28. Esquema del comienzo de la reacción catalítica.....	66
Figura 29. Mecanismo propuesto de hidrogenación por transferencia de hidrógeno en medio ácido con el precatalizador C1 y ligando P,N.	68

Figura 30. Reacción de condensación entre furfural alcohol y ácido fórmico presente en la mezcla de reacción..... 69

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Doce principios de la Química Verde.....	4
Tabla 2. Factores que influyen en catálisis heterogénea y homogénea.	12
Tabla 3. Ensayos para evaluar el tiempo de reacción.....	47
Tabla 4. Ensayos catalíticos con presencia de ligandos fósforo-nitrógeno	51
Tabla 5. Valores de pKa de los precursores de ligandos usados.	52
Tabla 6. Ensayos catalíticos con diferentes bases	55
Tabla 7. Ensayos catalíticos con diferente cantidad de base	56
Tabla 8. Ensayos catalíticos con diferente cantidad de ácido.....	58
Tabla 9. Ensayos con diferentes temperaturas.....	60
Tabla 10. Ensayos de hidrogenación de furfural con presión de hidrógeno	61
Tabla 11. Ensayos catalíticos con diferente relación S/C.....	63
Tabla 12. Valores de TON y TOF para el catalizador C1 + L2 con distintas cargas de furfural.	63

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Biomasa

En la actualidad, existe una gran demanda de combustibles fósiles para la generación de energía, que debido a factores como la pandemia de Covid-19 y la guerra en Ucrania, el precio de los combustibles ha ido en aumento, dificultando el acceso de estos por parte de países en vías de desarrollo, los cuales se caracterizan por ser importadores de combustibles fósiles para la generación de energía eléctrica o para el transporte [1]. Esto conlleva un aumento importante en la inflación de cada país, y trae como consecuencia un alza del costo de suministros básicos para las economías locales, manifestándose con más fuerza en aquellas naciones más vulnerables [2].

El gran desafío que surge a partir de este problema es lograr diversificar la matriz energética para disminuir la dependencia que existe en el mundo, y también en Chile, de los combustibles fósiles que son ampliamente utilizados en la generación de energía eléctrica, transporte o calefacción. El Estado de Chile busca transitar hacia una matriz diversificada, compuesta por fuentes de origen renovables convencionales y no convencionales, llegando a tener un sistema energético robusto y resiliente a factores externos.

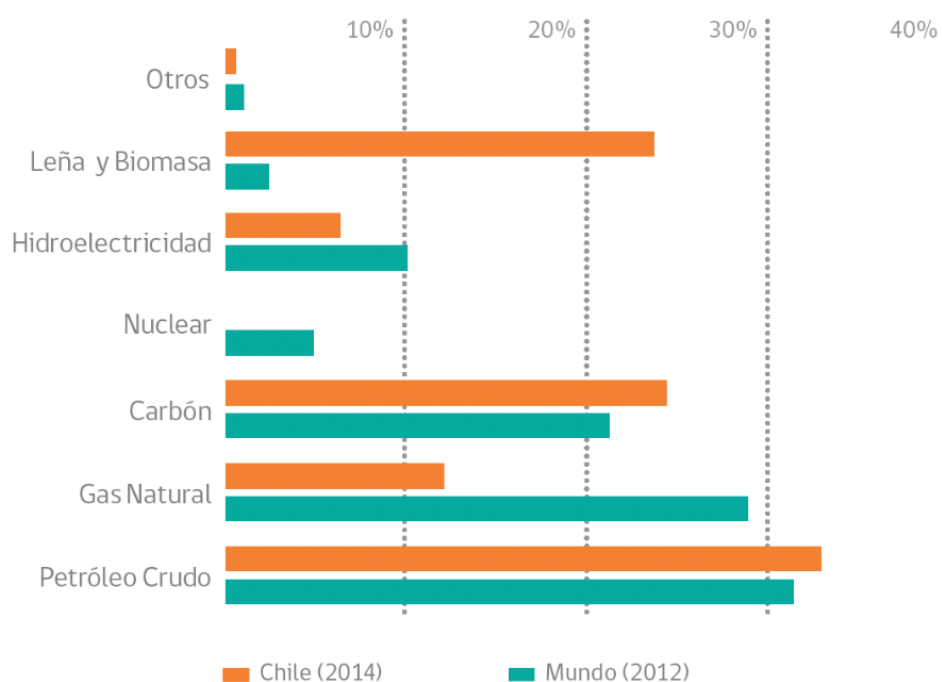


Figura 1. Matriz energética primaria en Chile y el mundo. (Fuente: IEA, Ministerio de Energía de Chile)

En la **figura 1** se muestra que tanto Chile como el mundo presentan una alta dependencia de los combustibles fósiles: petróleo, gas natural y carbón, con cerca del 80% de la demanda total. En Chile, la matriz energética se encuentra sustentada por petróleo y carbón, usado principalmente por plantas termoeléctricas para la generación de energía eléctrica que abastece a ciudades e industrias [3], aunque a diferencia del promedio mundial, el uso de leña y biomasa es mayor debido a la gran actividad forestal los cuales son aprovechados por su potencial calórico para abastecer industrias o para la calefacción de hogares. En los últimos años nuestro país ha logrado

diversificar su matriz energética, utilizando energía solar, energía eólica y biomasa lignocelulósica, siendo esta transformada por pirólisis para obtener energía, combustibles y químicos de origen renovables en el sur del país.

Ante tal escenario, el desarrollo de nuevos procesos y la obtención de sustancias con valor agregado que permitan complementar el uso de combustibles fósiles es un desafío importante cuyo objetivo final sea abastecer de energía limpia y segura a la población. Para lograr esto, el diseño para obtener nuevas sustancias deben estar dentro del marco de los “Doce principios de la Química Verde”, cuya implementación permite desarrollar procesos que tengan un menor impacto en el medio ambiente y la salud de la población, al reducir o eliminar la presencia materias primas, subproductos, solventes y reactantes, considerados dañinos o tóxicos [4].

Tabla 1. Doce principios de la Química Verde.

Doce principios de la Química Verde
1. Prevención
2. Economía atómica
3. Síntesis química de bajo peligro
4. Diseño de reacciones químicas más seguras
5. Reactivos y solventes más seguros
6. Diseño para la eficiencia energética
7. Uso de materias primas renovables
8. Reducir derivados indeseados
9. Uso de catalizadores
10. Diseño para la degradación
11. Análisis en tiempo real para prevenir contaminación
12. Química más segura para la prevención de contaminación

Entre los principios mencionados en la **tabla 1**, el uso de reactivos y solventes menos riesgosos permite un diseño de procesos mucho más seguros y menos contaminantes. La incorporación de estos, busca prevenir todo tipo de problemas medioambientales sin disminuir la viabilidad económica en el proceso productivo. Entre estos principios, destaca el uso de catalizadores al representar una propuesta sustentable al desarrollo de una química amigable con el medio ambiente.

Por ello, es que el uso de biomasa presenta especial atractivo para ser incorporada y utilizada en procesos productivos. Por lo cual, el Parlamento Europeo definió el término biomasa como: “la fracción biodegradable de los productos, residuos y desechos de origen animal, de la silvicultura y de las industrias conexas, incluidas la pesca y la acuicultura, así como la fracción biodegradable de los residuos, incluidos los residuos industriales y municipales de origen biológico” [5]. Entre los tipos de biomasa mencionados, la biomasa vegetal es una fuente abundante de sustancias con potencial para la generación de energía y biocombustibles, debido a su variada composición y su carácter renovable [6-10].

La biomasa vegetal se clasifica en tres grandes grupos: almidón, triglicéridos y lignocelulosa. De estos, se puede llegar a obtener bioetanol de primera generación a partir del tratamiento por hidrólisis de almidón, mientras que por el tratamiento de ácidos grasos presentes en los triglicéridos permite la generación de biodiesel (**figura 2**). A su vez, la lignocelulosa es el biopolímero más abundante de los tipos de biomasa vegetal. Esta se compone de celulosa, hemicelulosa y lignina, sustancias formadas por compuestos más sencillos que pueden ser transformados en biocombustibles o compuestos químicos de origen renovable [11].

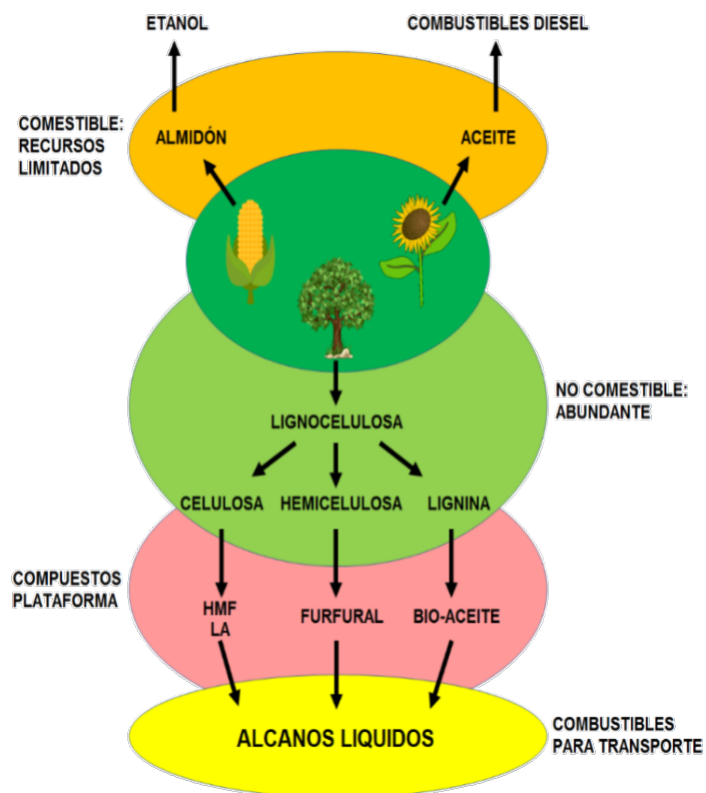


Figura 2. Biomasa vegetal y sus posibles transformaciones.

Dos de los componentes de la biomasa lignocelulósica: celulosa y hemicelulosa, están formados por diversos azúcares unidos por puentes tipo éter, que pueden ser separados por hidrólisis hacia la obtención de monómeros útiles para la industria química, mientras que la lignina presenta una matriz polimérica compleja, constituida de derivados aromáticos con gran potencial de aplicación en las industrias farmacéuticas, de polímeros, reactivos para síntesis, entre otros. Las sustancias obtenidas de estas matrices poliméricas naturales pueden ser aisladas para posteriores transformaciones

y llegar a ser usadas como plataformas químicas para la generación de moléculas con mayor valor agregado.

Debido a la gran variedad de compuestos de origen renovables con potencial para ser aprovechados en la industria química o energética, el Departamento de Energía de Estados Unidos ha denominado con el nombre de “compuestos plataforma”, a aquellos compuestos que poseen uno o más grupos funcionales en su estructura y que pueden ser transformados por diversos procesos químicos hacia la obtención de sustancias con mayor valor agregado [12]. Entre estos compuestos plataforma se encuentra el furfural, que es un derivado de azúcares de 5 átomos de carbono, obtenido por deshidratación [13].

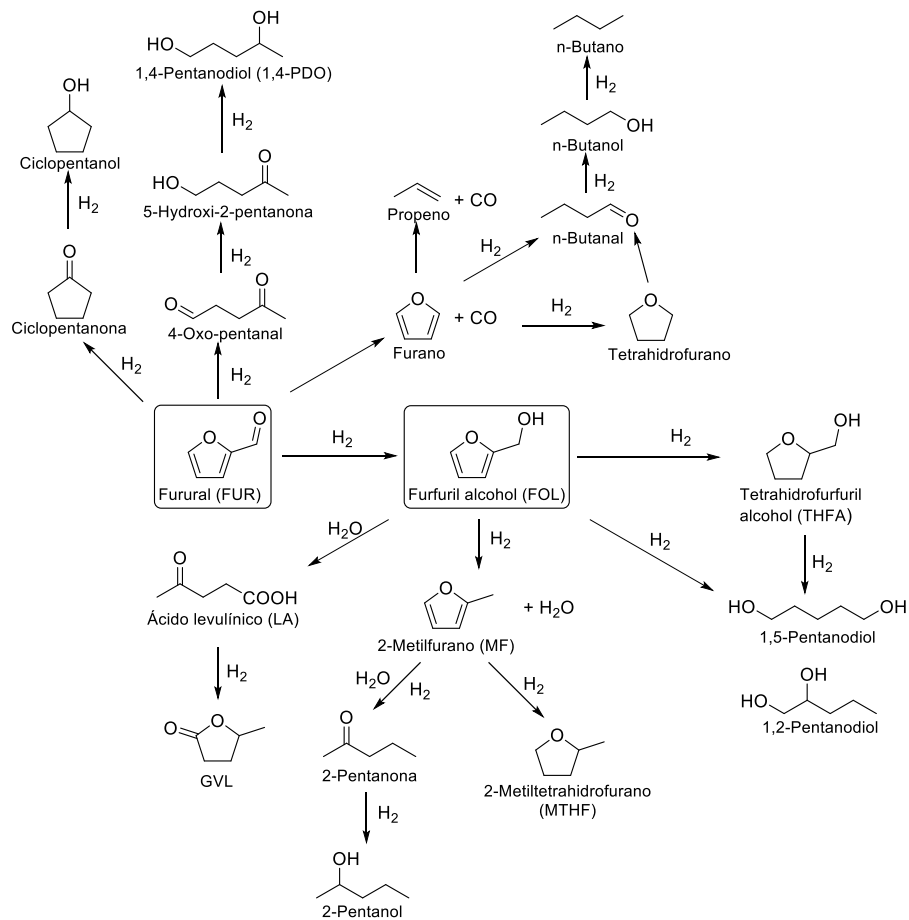


Figura 3. Esquema de reacciones de hidrogenación del furfural y derivados.

El furfural, está formado por un anillo furánico con un grupo aldehído en posición 2, puede ser transformado por diferentes reacciones catalíticas para obtener una gran variedad de productos que pueden ser utilizados como biocombustibles, aditivos o solventes para la industria química, farmacéutica y energética (**figura 3**). Entre estos productos se puede encontrar furfural alcohol, γ -valerolactona, 1,5-pentanodiol y 2-metilfurano [14-17].

1.2 Catalizadores

Entre los Principios de la Química Verde, el uso de catalizadores es clave para lograr que los procesos químicos sean limpios y altamente eficientes en la obtención de productos de reacción. Existen diferentes procesos catalíticos tales como: la hidrogenación, carbonilación, oxidación, etc., permitiendo la generación de una gran variedad de sustancias químicas de origen renovable. El uso de catalizadores favorece que una reacción avance a través de la formación de intermediarios que presentan menores energías de activación con respecto a la reacción sin catalizador, ya que sin estos, muchas de las reacciones no avanzan hacia la formación de productos, o son lentas y poco eficientes (**figura 4**).

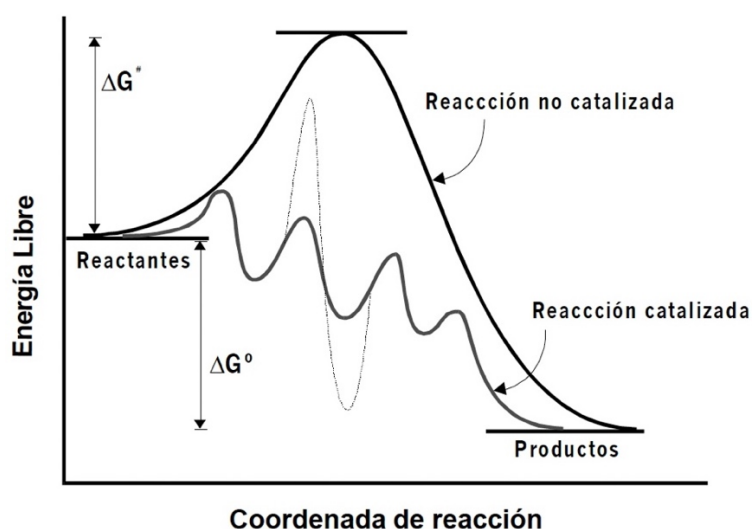
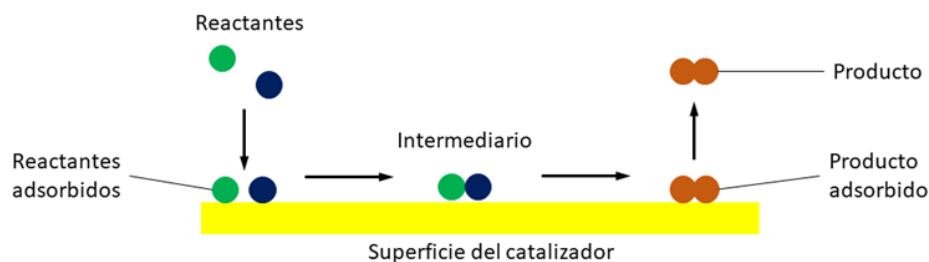


Figura 4. Perfil de energía para una reacción sin presencia de catalizador y con presencia de catalizador.

Las reacciones catalíticas pueden ser diferenciadas según la fase en la cual se encuentra el catalizador y el medio de reacción: i) en fase heterogénea, el catalizador se encuentra en una fase diferente al medio de reacción, como puede ser el catalizador en estado sólido presente en un medio líquido donde se encuentra el sustrato; ii) en fase homogénea, tanto el sustrato como el catalizador se encuentran en la misma fase, comúnmente líquida (**figura 5**). Los catalizadores heterogéneos requieren condiciones más drásticas de presión y temperatura, pero la recuperación del catalizador es simple, por otra parte, aquellos de tipo homogéneo tienen la ventaja de ser más selectivos y activos con condiciones más suaves de presión y temperatura. Ambos procesos catalíticos se complementan muy bien en la industria, ya que tiene como objetivos la obtención de productos diferentes.



a)



b)

Figura 5. Esquema de tipos de reacciones catalíticas: a) reacción en fase heterogénea;
b) reacción en fase homogénea.

La diferencia entre los catalizadores heterogéneos y homogéneos está dada por diferentes factores que permiten modular la actividad y la selectividad de estos hacia un producto. Los catalizadores heterogéneos requieren condiciones más drásticas de presión y temperatura, ya que al estar en estado sólido, presentan una menor cantidad de sitios activos disponibles que puedan llevar a cabo la reacción catalítica. Por su parte, es posible utilizar catalizadores homogéneos con condiciones de presión y temperatura moderadas, debido a que presentan una mayor disponibilidad del centro metálico por estar completamente disueltos en el disolvente (**tabla 2**).

Dadas las condiciones que presentan los catalizadores heterogéneos, es difícil controlar la selectividad de los procesos catalíticos. Por el contrario, utilizando catalizadores homogéneos es posible controlar la generación de un producto único por las condiciones más suaves de reacción, y también, por la presencia de ligandos que se encuentran enlazados al centro metálico. Los ligandos tienen la capacidad de entregar densidad electrónica y propiedades estéricas al metal que permite modular la interacción del sitio activo (metal) con el sustrato, favoreciendo la conversión hacia un tipo de producto en particular. Adicionalmente, los efectos dadores del ligando estabilizan el centro metálico, impidiendo y/o retardando su descomposición en especies no activas como catalizador.

Tabla 2. Factores que influyen en catálisis heterogénea y homogénea.

	Catalizador heterogéneo	Catalizador homogéneo
Temperatura	Alta	Media-baja
Presión	Alta	Media-baja
Tiempo	variable	Variable

El uso de catalizadores homogéneos puede complementar las aplicaciones que poseen los catalizadores heterogéneos, ya que generalmente tienen diferentes objetivos, en que los primeros mencionados presentan mayores aplicaciones en química fina, en tanto los otros se utilizan

principalmente en la industria química orgánica, la cual implica mayor volumen de producción.

Una gran cantidad de catalizadores homogéneos de metales de transición han sido estudiados extensamente desde el descubrimiento del catalizador de Wilkinson en los años 60: $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$. Este catalizador fue utilizado en la hidrogenación de olefinas con elevada conversión y selectividad [18]. Adicionalmente se propuso un mecanismo, el cual dependen fuertemente de las propiedades del centro metálico (propiedades redox) y del ligando coordinado al centro metálico (efectos dadores) (**figura 6**).

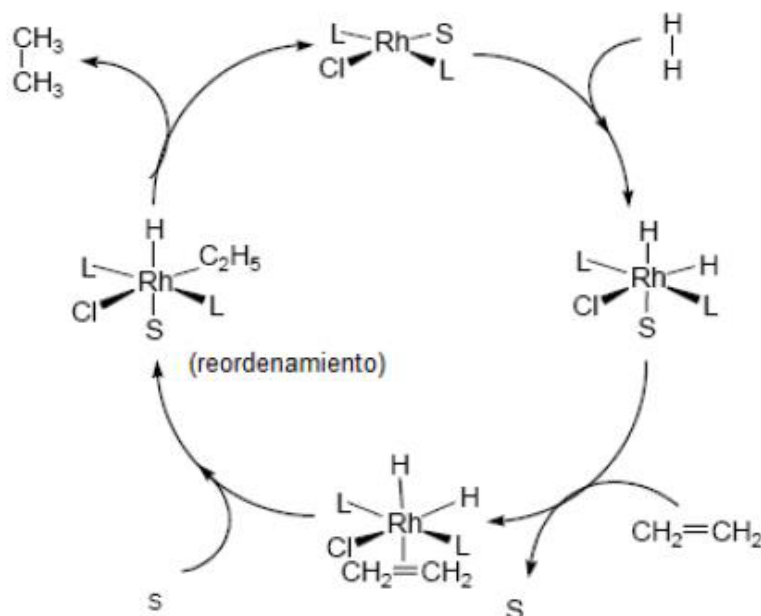
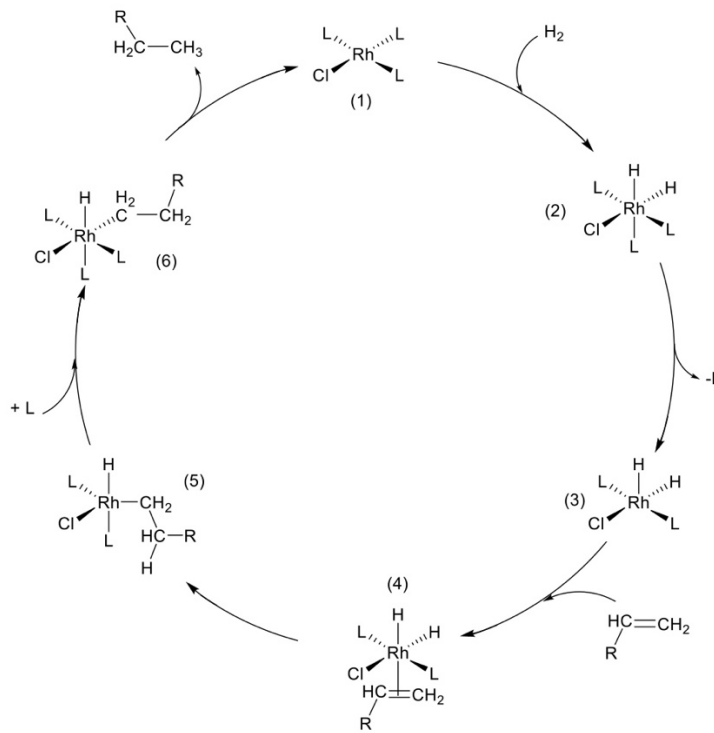


Figura 6. Ciclo catalítico del proceso de hidrogenación realizado por el catalizador de Wilkinson.

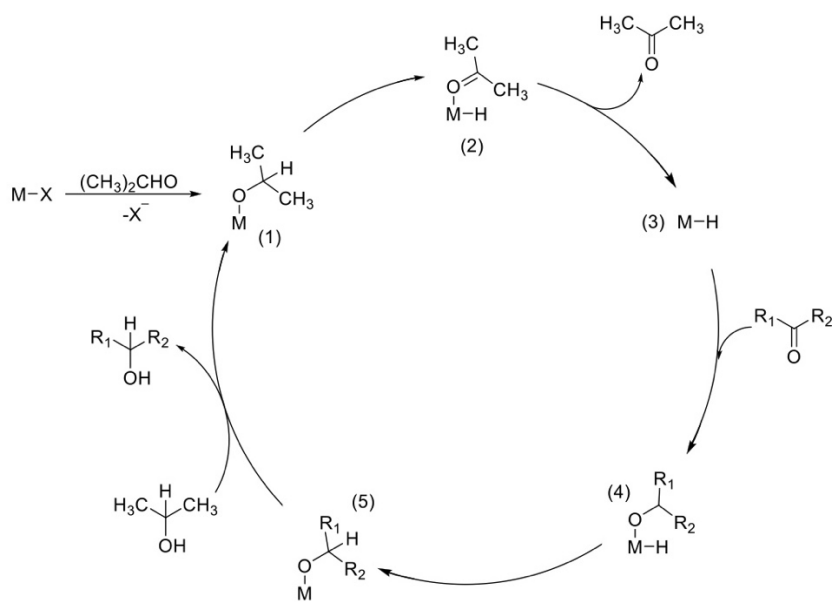
A partir de complejos de metales de transición utilizados como catalizadores se han llevado a cabo diferentes estudios de reacciones químicas, que han sido de gran utilidad para transformar sustratos en productos de interés industrial. Los complejos de iridio, por ejemplo, son utilizados como catalizadores homogéneos en la obtención de ácido acético, en el conocido proceso Cativa [19], el cual tiene muchas ventajas si se comprara con el proceso patentado por Monsanto, donde se utiliza un catalizador de rodio. Respecto de los catalizadores de iridio, se han reportado reacciones de oxidación de diferentes sustratos con el uso de complejos de iridio (I o III) [20-22], carbonilaciones [23-25], acoplamientos de diferentes sustratos [26-28], entre otros tantos tipos de reacciones de interés en procesos catalíticos a nivel industrial.

1.3 Hidrogenación

La reacción de hidrogenación es de gran utilidad, ya que permite la hidrogenación de olefinas cíclicas o alifáticas, aldehídos, cetonas, iminas, entre otros, por lo cual el desarrollo de catalizadores de metales de transición para esta reacción es uno de los focos principales de la investigación tanto académica como en la industria de desarrollo de procesos. Se han descrito dos formas de llevar a cabo el proceso de hidrogenación: i) la utilización de hidrógeno molecular sobre sustratos insaturados para tener un producto saturado (**figura 7a**); ii) mediante transferencia de hidrógeno a partir de una especie donora de hidrógeno, que pueden ser alcoholes primarios o secundarios de bajo peso molecular o un ácido orgánico (**figura 7b**). En ambos casos, el paso clave de la reacción es la obtención de una especie M-H que será la especie activa que realice la hidrogenación del sustrato a lo largo del proceso catalizado.



a)



b)

Figura 7. Esquemas de reacciones catalíticas de hidrogenación: a) Hidrogenación con presión de hidrógeno; b) Hidrogenación por transferencia de hidrógeno.

Para este tipo de transformaciones se han estudiado diversos metales de transición nobles y no nobles, como Ru, Pd, Ir, Cu, Ni, Fe, entre otros [29-34]. El iridio es un metal noble de la tercera serie de transición, ubicado en el grupo 8, presenta diferentes estados de oxidación: +1, +3 y +4, además de formar especies con geometrías tetraédricas, cuadrado planar u octaédrica.

La utilización de complejos de iridio en áreas como la farmacéutica, biocombustibles, química fina, marcadores, entre otros, ha logrado llamar la atención para ser estudiado como catalizador. Es así que Lauri Vaska en 1961 logró la síntesis de $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$, que puede experimentar adiciones oxidativas formando una especie activa de Ir(III), con una gran variedad de sustancias que pueden ser formadas a partir de este precursor (**figura 8**). Debido al desarrollo de este catalizador es que pudo obtener una variada gama de catalizadores que fueron usados en catálisis homogénea, esquematizados en la **figura 9** [29-30].

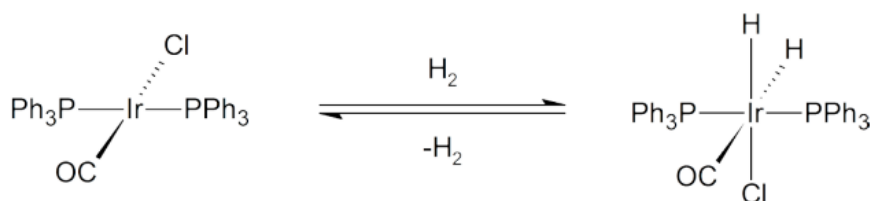


Figura 8. Esquema de adición oxidativa para obtener un catalizador de Ir(III) a partir de hidrogenación de un complejo de Ir(I)

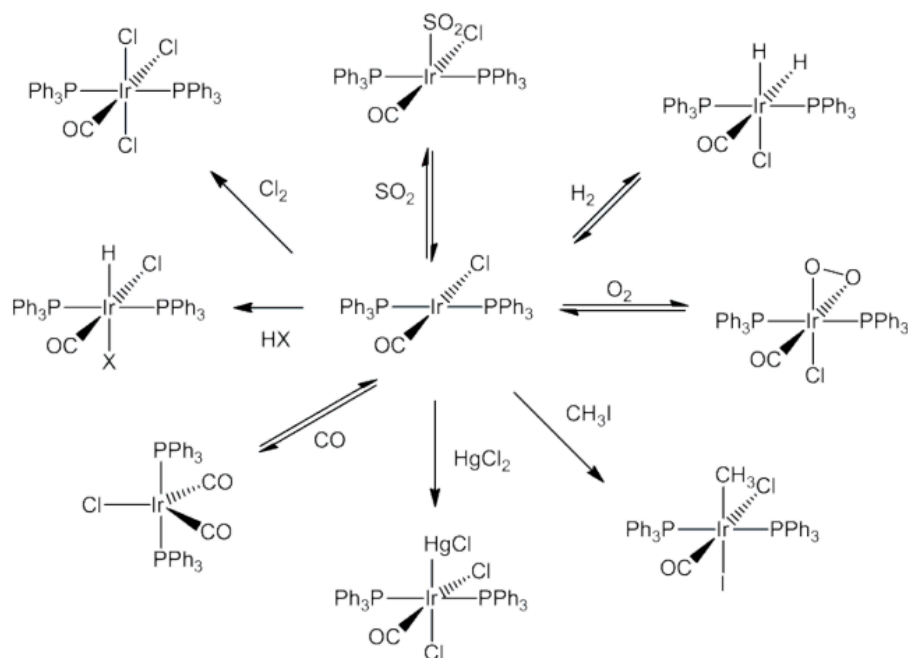


Figura 9. Derivados de complejos de Ir(III) obtenidos por Vaska.

Ante el problema de contaminación y abastecimiento de combustible fósiles, es que ha aumentado el interés en la utilización de compuestos plataforma para la obtención de biocombustibles o compuestos químicos que sean de origen renovable. Entre los compuestos plataforma, la hidrogenación de furfural es ampliamente estudiada. Un estudio realizado por Oklu et. al. [35], informó el uso de complejos de iridio(III) con ligandos tipo piridil-imina para la obtención de furfural alcohol. Esta aplicación catalítica utiliza ácido fórmico como donante de hidrógeno y trietilamina como base, con 100% de rendimiento y selectividad luego de 2 horas de reacción. Nandan et. al. [36] por su parte, estudiaron la hidrogenación heterogénea de furfural utilizando catalizadores de Ir/C con 5%mol de Ir, obteniendo un 100% de

conversión y 95% de selectividad para la formación de 2-metilfurfural, utilizando 100 psi de presión de hidrógeno y una temperatura de 220°C en 5 horas de reacción. Junge et. al [37] estudió la reacción de hidrogenación catalizada de ésteres aromáticos y alifáticos por hidruros de iridio (III) que contiene en su estructura un ligando fósforo-nitrógeno-fósforo logrando la conversión hacia el respectivo alcohol, utilizando H₂ y MeONa como base, a 130°C y un tiempo de reacción de 18h.

1.4 Ligandos fósforo-nitrógeno

En catálisis homogénea, el diseño de los complejos de metal de transición para ser usados como catalizadores es clave, ya que los ligandos coordinados a este le proporcionarán propiedades electrónicas y estéricas al catalizador favoreciendo su actividad y selectividad en la aplicación catalítica estudiada.

Los ligandos permiten estabilizar estados de oxidación bajos del centro metálico, los cuales son las especies activas en las reacción de hidrogenación catalítica. Entre estos, se han reportado diferentes estudios utilizando complejos que contienen ligandos hemilábiles tipo fósforo-nitrógeno en su

estructura, los cuales proporcionan efectos electrónicos y estéricos al catalizador. El efecto electrónico es aportado por los átomos coordinantes del ligando, debido a que el átomo de nitrógeno es σ -donor y el átomo de fósforo es σ -donor y π -aceptor, por otra parte, la estructura del ligando es responsable del efecto estérico. Ambas propiedades son importantes en el desempeño del catalizador, debido a que influyen en la estabilidad y selectividad del catalizador, respectivamente [38-40].

Es así, que el laboratorio donde esta tesis fue desarrollada se han sintetizado diferentes ligandos de tipo fósforo-nitrógeno, que posteriormente se utilizaron en la preparación de complejos de Ru(II) y Pd(II) para ser estudiados como catalizadores en la hidrogenación de subproductos de la biomasa. Esta aplicación catalítica permite la obtención de biocombustibles y productos químicos de origen renovable. También se ha estudiado con éxito los procesos de carbonilación de olefinas, utilizando catalizadores de Pd(II) con ligandos fósforo-nitrógeno, obteniéndose ácidos y ésteres orgánicos.

Entre los estudios realizados se encuentra la metoxycarbonilación de estireno utilizando complejos de paladio (II) con N-(difenilfosfino)-2-amino-piridina en la cual se logró un 99% de conversión del sustrato y un

97% de selectividad sobre el éster primario con 50 bar de presión de CO y 75°C de temperatura [41]. Por otra parte, se realizó un estudio de metoxycarbonilación catalítica de diferentes sustratos olefínicos con complejos de paladio (II) y ligandos basados en naftil-difenilfosfina logrando hasta un 93% de conversión de estireno, con un 100% de selectividad hacia el éster primario, utilizando una relación de sustrato/catalizador de 400/1, con una temperatura de 75°C y 6h de reacción [42].

Además se ha estudiado la hidrogenación catalítica homogénea de furfural, obteniéndose como único producto furfuril alcohol con catalizadores de rutenio(II) conteniendo ligandos fósforo-nitrógeno. Esta reacción catalítica es realizada mediante transferencia de hidrógeno en medio ácido o empleando hidrógeno molecular como fuente de hidrógeno. También se realizaron estudios mediante hidrogenación por transferencia, logrando obtener un 100% de conversión y selectividad de furfural a furfuril alcohol, en 10 horas y una relación sustrato/catalizador de 200/1, usando ácido fórmico como fuente dadora de hidrógeno [43].

Por otro lado, se realizó un estudio catalítico utilizando H₂ como fuente de hidrógeno, 2-propanol como solvente, una relación de 1000/1 de

sustrato/catalizador, una temperatura de 100°C y un tiempo de reacción de 1h, logrando un 100% de conversión de furfural hacia furfural alcohol [44]. En la **figura 10** se muestran algunos de los ligandos fósforo-nitrógeno utilizados por el laboratorio en estos estudios.

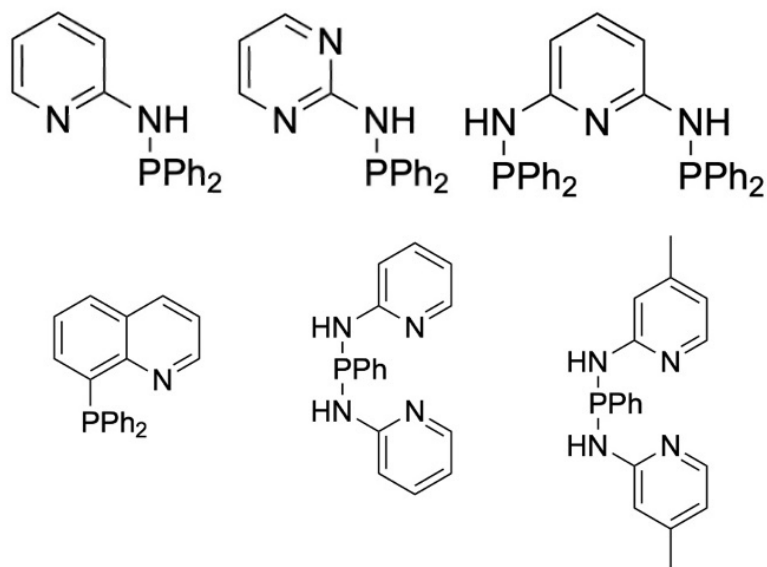


Figura 10. Ligandos fósforo-nitrógeno estudiados por Aguirre et. al.

1.5 Actividad y selectividad

Entre las propiedades que se pueden evaluar de un catalizador se encuentran su actividad, estabilidad y selectividad, que son definidas de la siguiente manera. El “*Turnover number*” (TON) expresa la cantidad de moles de producto obtenido respecto de un mol de catalizador, expresado en la **ecuación 1**. Este parámetro es una medida de la estabilidad del catalizador durante el proceso catalítico estudiado.

$$TON = \frac{\text{numero de moles de productos}}{\text{moles de catalizador}} \quad \text{(Ecuación 1)}$$

Por su parte, la actividad del catalizador en la reacción se mide a partir de la frecuencia de repetición o “*turnover frequency*” (TOF) que está dado por la cantidad de moles de producto formado por unidad de tiempo, dividido por la cantidad de moles de catalizador (**ecuación 2**).

$$TOF = \frac{\text{nº moles de producto}}{\text{tiempo} \times \text{moles de catalizador}} \quad \text{(Ecuación 2)}$$

Otro parámetro medible sobre la efectividad de un catalizador es la selectividad, que evalúa la capacidad que tiene un catalizador para producir un único producto, con la mínima o nula cantidad de productos secundarios [45]. Esta es obtenida a partir de la cantidad de mmoles de producto de interés dividido por la cantidad total de mmoles de productos obtenidos (**ecuación 3**).

$$\% \textit{ Selectividad} = \frac{\textit{mmol producto de interes}}{\textit{mmoles totales de producto}} \cdot 100 \quad (\text{Ecuación 3})$$

Con estos antecedentes, se propone en este trabajo la síntesis y caracterización de una serie de complejos de Ir(I) que contienen en su estructura ligandos fósforo-nitrógeno, que serán utilizados como catalizadores homogéneos en la reacción de transferencia de hidrógeno de furfural. La presencia de estos ligandos P,N deberían afectar positivamente tanto la actividad como la selectividad de la reacción, permitiendo la obtención de productos de mayor valor agregado.

2. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

2.1 Hipótesis

Los ligandos fósforo-nitrógeno poseen propiedades electrónicas y estéricas que estabilizarán un centro metálico de Ir(I), lo que permitirá que estos compuestos sean catalizadores homogéneos estables y activos en reacción de transferencia de hidrógeno de furfural.

2.2 Objetivos

2.2.1 Objetivo general

Preparar y caracterizar complejos de Ir(I) para ser estudiados como catalizadores en hidrogenación de furfural en fase homogénea y evaluar el efecto de los ligandos fósforo-nitrógeno en la actividad y selectividad hacia la obtención de furfural alcohol.

2.2.2 Objetivos específicos

1. Sintetizar una serie de ligandos tipo fósforo-nitrógeno.
2. Síntesis una serie de complejos de iridio(I) con ligandos 1,5-ciclooctadienilo, trifenilfosfina y fósforo-nitrógeno.
3. Caracterizar tanto ligandos como complejos mediante técnicas habitualmente utilizadas en química de coordinación y organometálica tales como: Resonancia magnética nuclear de ^1H , ^{31}P y/o ^{13}C ., espectroscopía IR, análisis elemental y/o difracción de rayos X.
4. Estudiar la reacción de hidrogenación de furfural utilizando catalizadores homogéneos de Ir(I)
5. Diseñar en base a la evidencia reportada las mejores condiciones de reacción para estudiar la hidrogenación catalítica de furfural, utilizando complejos de iridio (I) con ligandos fósforo-nitrógeno. Optimizando los parámetros de reacción como temperatura, disolvente, presión de hidrógeno y carga de catalizador.
6. Proponer un mecanismo de la reacción de hidrogenación homogénea de furfural, intentando aislar los intermediarios de reacción mediante cristalización u otra técnica que permita su estudio por resonancia magnética nuclear.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 Materiales

3.1.1 Solventes y reactivos

Tanto los solventes como los reactivos: furfural, ácido fórmico, clorodifenilfosfina y 2-aminopirídina utilizados fueron adquiridos desde Merck S.A..

Los reactivos 2-aminopirimidina, 2-picolina, 2,6-diaminopirídina, triétilamina, furfural alcohol y ácido levulínico fueron obtenidos desde Sigma-Aldrich S.A., mientras que cloruro de iridio(I) monohidratado fue adquirido desde *Precious Metals Online*, Australia. Los solventes utilizados fueron purificados de acuerdo a la metodología reportada previamente en literatura [46], mientras que todos los reactivos fueron utilizados sin previo tratamiento.

3.1.2 Equipamiento utilizado para caracterización y cuantificación de muestras

Los análisis de resonancia magnética nuclear (RMN) de ^1H y ^{31}P fueron realizados en un espectrómetro Bruker Avance de 300 MHz perteneciente a la Universidad de Chile. El procesamiento de los espectros fue realizado a través del programa MestRenova 6.02©.

Los análisis de espectroscopía infrarroja (FTIR) fueron realizados utilizando la técnica de pastilla de KBr o mediante la técnica de reflectancia total atenuada (ATR, por sus siglas en inglés) en un equipo de FT-IR Spectrometer Spectrum Two de la Universidad de Chile. Los espectros obtenidos fueron procesados utilizando el software Chem Sketch ACD 1D NMR Manager.

El análisis de los productos de las reacciones catalíticas fue monitoreado por el uso de un cromatógrafo de gases Perkin Elmer modelo clarus 580 GC con detector FID, utilizando una columna capilar Elite-5 de dimensiones 30mx0,32mmx1,0mm perteneciente al Laboratorio de Catalísis, con posterior confirmación de los productos mediante el uso de un espectrómetro de masas acoplado a GC perteneciente al Centro de Estudios para el Desarrollo de la Química – CEPEDeq – de la Universidad de Chile.

Las reacciones catalíticas fueron realizadas en reactores de vidrio con atmósfera inerte y posibilidad de toma de muestra, en equipo Starfish Heidolph, que permite control de temperatura, control de agitación, válvula de control de gases y capacidad de hasta 5 reactores en simultáneo, por otra parte, se utilizó un Multi Reactor Parr5000 para estudios de hidrogenación mediante presión controlada de gases, agitación y temperatura.

3.2 Método

3.2.1 Síntesis de ligandos

Los ligandos P,N utilizados en este trabajo fueron sintetizados a partir de metodologías descritas previamente por nuestro grupo de laboratorio [42-43]. La síntesis de estos ligandos fue realizada mediante técnica Schlenk, la cual permite control de atmósfera inerte y vacío, mientras que los solventes utilizados fueron secados y desgasados previo a su uso. Los ligandos que se proponen fueron caracterizados por resonancia magnética nuclear (^1H -NMR y ^{31}P -NMR), análisis elemental y espectroscopía infrarroja.

La síntesis de los ligandos N-(difenilfosfino)-2-aminopiridina (**L1**), N-(difenilfosfino)-2-aminopirimidina (**L2**) y N^2,N^6 -bis(difenilfosfino)-2,6-diaminopiridina (**L3**) fueron preparados a partir de la misma metodología, teniendo el cuidado de seguir la estequiometría de la reacción para cada proceso de síntesis.

En un tubo Schlenk se disolvió el precursor respectivo para cada ligando de THF anhidro, manteniendo una atmósfera inerte y agitación. A esta solución se le añadió una cantidad estequiométrica de Et_3N y luego de ello, la solución fue enfriada a 0°C . Una vez enfriada la mezcla, una solución de PPh_2Cl fue agregada gota a gota por 1h, dejando con agitación y atmósfera

inerte durante toda la noche. Posterior a ello, la solución se filtró y evaporó al vacío todo el solvente hasta sequedad. El sólido obtenido fue disuelto con la mínima cantidad de CHCl_3 y precipitado con Et_2O , para luego lavarlo con 3 x 10mL de Et_2O . Para finalizar el sólido fue secado al vacío hasta total sequedad.

3.2.1.1 Síntesis de N-(difenilfosfino)-2-aminopiridina (L1)

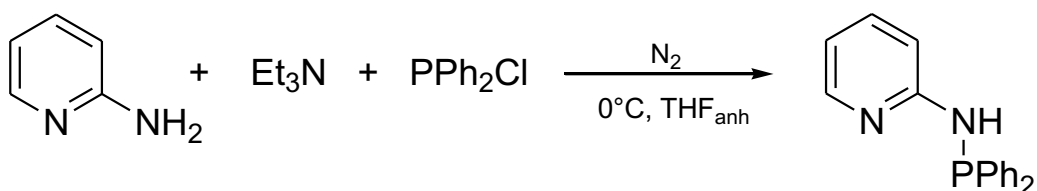


Figura 11. Esquema de síntesis del ligando N-(difenilfosfino)-2-aminopiridina.

En un tubo Schlenk, se disolvió 2-aminopiridina (21,28mmol) en 20mL de THF anhidro. A esta disolución se le añadió Et_3N (21,28mmol), y se mantuvo la solución a 0°C , y luego se adicionó PPh_2Cl (21,28mmol) en 10mL de THF anhidro por 1 hora. Luego se filtró, lavó con una mezcla cloroformo/dietiléter y se secó hasta obtener un precipitado blanco.

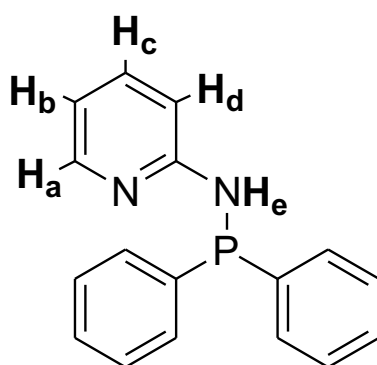


Figura 12. Ligando N-(difenilfosfino)-2-amino-piridina.

$^1\text{H-RMN}$ 300 MHz (CDCl_3): δ 8,10 (d, $J = 4,2$ Hz, H_a , 1H), 7,55-7,32 (m, PPh_2 y H_b , 11H), 7,05 (d, $J = 8,3$ Hz, H_d , 1H), 6,78-6,67 (m, H_c , 1H), 5,43 (d, $J = 8,0$ Hz, H_e , 1H). $^{31}\text{P-RMN}$ 300 MHz (CDCl_3): δ 25,98 (s, PPh_2 , 1P).

AE C₁₇H₁₅N₂P calculado (experimental): C: 73,37 (73,43); H: 5,43 (5,43);
N: 10,07 (10,06). **Rendimiento** 4,4365 g (50%).

Los espectros de resonancia magnética nuclear realizados para el ligando **L1** son consistentes con la estructura propuesta comparado con los datos informados en literatura [41], donde las señales a destacar en el espectro ¹H-RMN son las del grupo amina que se observa en un campo mayor que los demás protones del anillo aromático, con un desplazamiento químico de 5,43 ppm. Respecto al ³¹P-RMN, se aprecia solo una señal con un desplazamiento químico en 25,98 ppm, que demuestra la presencia del átomo de fósforo adyacente al grupo amino.

3.2.1.2 Síntesis de N-(difenilfosfino)-2-aminopirimidina (L2)

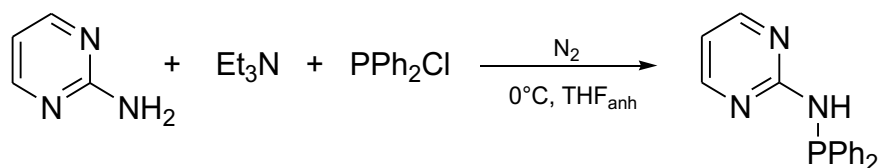


Figura 13. Esquema de síntesis del ligando N-(difenilfosfino)-2-aminopirimidina.

En un tubo Schlenk, se disolvió 2-aminopirimidina (21,06mmol) en 20mL de THF anhidro. A esta disolución se le añadió Et₃N (21,06mmol), y se mantuvo la solución a 0°C, y luego se adicionó PPh₂Cl (21,06mmol) en 10mL de THF anhidro por 1 hora. El precipitado formado se filtró, lavó con una mezcla CHCl₃/Et₂O y se secó hasta obtener un precipitado blanco.

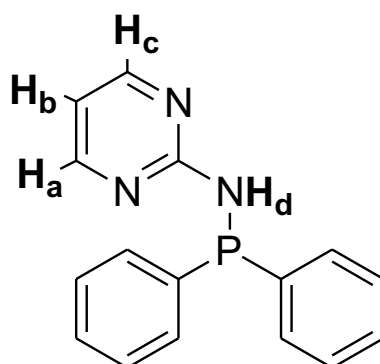


Figura 14. Ligando N-(difenilfosfino)-2-amino-pirimidina.

¹H-RMN 300 MHz (CDCl₃): δ 8,17 (d, $J = 4,5$ Hz, **H_a** y **H_c**, 2H), 7,38-7,20 (m, **PPh₂**, 10H), 6,56 (t, $J = 4,8$ Hz, **H_b**, 1H), 6,12 (s, **H_d**, 1H). **³¹P-RMN 300 MHz (CDCl₃):** δ 25,83 (s, **PPh₂**, 1P). **AE C₁₆H₁₃N₃P calculado (experimental):** C: 68,81 (69,13); H: 5,05 (5,14); N: 15,05 (14,19). **Rendimiento** 4,0052 g (45%).

Los espectros de resonancia magnética nuclear realizados en este ligando son consistentes con la estructura propuesta comparado con los datos informados en literatura [41], donde las señales a destacar en el espectro ^1H -RMN son las del grupo amina que se observa en un campo mayor que los demás protones del anillo aromático, hallándose en 6,12 ppm, y observándose la presencia de 3 señales que corresponden al anillo de pirimidina, una menos respecto del anillo de piridina, debido a que esta estructura heterocíclica presenta un nitrógeno más en comparación a la del ligando anterior. Respecto al ^{31}P -RMN, se aprecia un leve desplazamiento a campo alto, pero la señal 25,83 ppm aparece en una zona cercana a la reportada previamente en literatura.

3.2.1.3 Síntesis de N,N-bis(difenilfosfino)-2,6-diaminopirídina (L3)

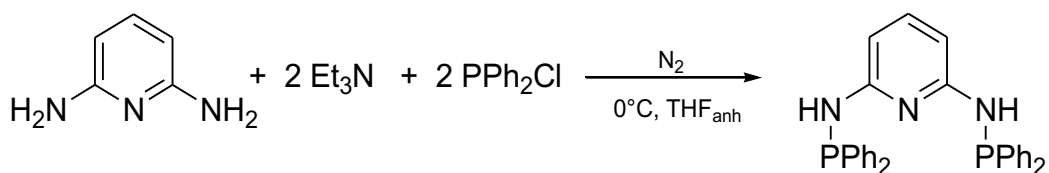


Figura 15. Esquema de síntesis del ligando N²,N⁶-bis(difenilfosfino)-2,6-diaminopiridina

En un tubo Schlenk, se disolvió 2,6-diaminopiridina (18,34mmol) en 20mL de THF anhidro. A esta disolución se le añadió Et₃N (36,68mmol), y se mantuvo la solución a 0°C, y luego se adicionó PPh₂Cl (36,68mmol) en 10mL de THF anhidro por 1 hora. El sólido formado se filtró, lavó con una mezcla CHCl₃/Et₂O y se secó hasta obtener un precipitado blanco.

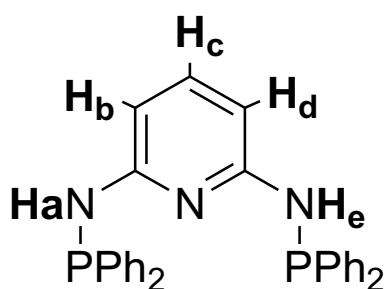


Figura 16. Ligando N,N-bis(difenilfosfino)-2,6-diamino-piridina.

¹H-RMN 300 MHz (CDCl₃): δ 7,38 - 7,27 (m, PPh₂ y H_c, 21H), 6,41 (d, *J* = 7,8 Hz, H_b y H_d, 2H), 5,00 (d, *J* = 8,3 Hz, H_a y H_e, 2H). ³¹P-RMN 121

MHz (CDCl₃): δ 25,90 (s, PPh₂, 2P) **Masa:** 4,0 g. **Rendimiento:** 60%. **AE**
C₁₇H₁₅N₃P₂ calculado (experimental): 72,95(72,54) C; 5,28(5,26) H;
8,80(8,70) N.

Los espectros de resonancia magnética nuclear realizados en este ligando son consistentes con la estructura propuesta comparado con los datos informados en literatura [43], donde las señales a destacar en el espectro ¹H-RMN son las del grupo amino que se puede apreciar solo una señal con desplazamiento químico de 5,00ppm, y observando además la desaparición de la señal de un hidrógeno debido a que el anillo heterocíclico presenta más de una sustitución en su estructura comparado con los ligandos L1 y L4. Respecto al ³¹P-RMN, se puede observar la presencia de una señal única la cual integra para dos átomos de fósforo con un desplazamiento químico de 25,90 ppm ya que, como se mencionó, es una estructura simétrica.

3.2.1.4 Síntesis de 2-[(difenilfosfino)metil]-pirídina (L4)

3.2.1.4.1 Síntesis de 2-(trimetilsilil)-picolina

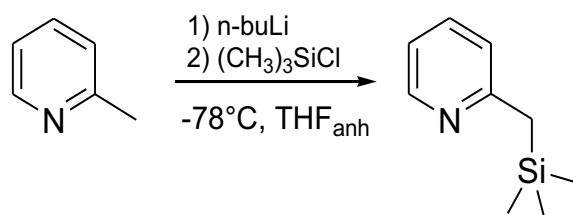


Figura 17. Esquema de síntesis de 2-(trimetilsilil)-picolina.

En un balón Schlenk de 500mL, se preparó una solución de 2-picolina (96,19mmol) en 70mL de THF seco. Luego la mezcla se enfrió a -78°C y se agregó gota a gota una disolución de n-butillitio (96,19mmol) en 30mL de THF anhidro por 15 minutos, manteniendo la agitación y temperatura por una hora. A la solución resultante se le añadió Me_3SiCl (96,19mmol) gota a gota, manteniendo la temperatura a -78°C , para luego dejar reaccionar toda la noche a temperatura ambiente. Después de completado el tiempo de reacción se observó la presencia de un precipitado blanco correspondiente a cloruro de litio (LiCl), se separó de la solución y tanto el Me_3SiCl que no reaccionó como el solvente fueron evaporados al vacío, utilizando una bomba. Una vez completada la evaporación se obtiene un aceite anaranjado, el cual se destiló a presión reducida hasta obtener una solución incolora y transparente correspondiente al 2-(trimetilsilil)-picolina, el cual es estable al aire y se utilizó como intermediario para su uso posterior (masa: 7,589g, rendimiento: 48%).

3.2.1.4.2 Síntesis de 2-(difenilfosfino)-picolina

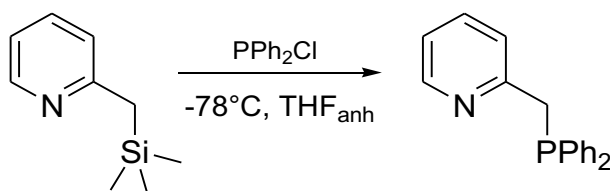


Figura 18. Esquema de síntesis de 2-(difenilfosfino)-picolina.

En un tubo Schlenk, con atmósfera inerte y agitación, se preparó una solución de 2-(trimetilsilil)-picolina (45,91mmol) en 30mL de THF anhidro, que se enfrió hasta -78°C , luego se le añadió clorodifenilfosfina (45,91mmol) gota a gota. Una vez adicionado se tornó una disolución amarilla, con agitación reaccionando toda la noche. Como resultado, se obtuvo una solución amarillenta transparente, la cual se evaporó a sequedad con bomba de vacío hasta obtener un precipitado aceitoso color ocre. Este precipitado se lavó con n-hexano (3x10mL), hasta obtener un precipitado blanco (masa: 7,403g).

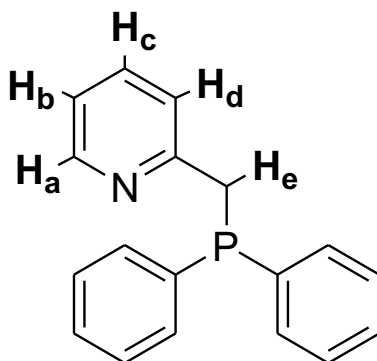


Figura 19. Ligando 2-(difenilfosfino)-picolina.

¹H-RMN 300 MHz (CDCl₃): δ 8,42 (d, *J* = 4,80 Hz, H_a, 1H), 7,46 – 7,16 (m, PPh₂ y H_b, 12H), 7,03 – 6,96 (m, H_c, 1H), 6,92 (d, *J* = 7,90 Hz, H_d, 1H), 3,58 (s, H_e, 2H). **³¹P-RMN 121 MHz (CDCl₃):** δ -10,46 (s, PPh₂, 1P). **Masa:** 2,63 g. **Rendimiento:** 60%. **AE C** Calculado (experimental): 77,96 C; 5,82 H; 5,05 N. Encontrado: 77,22 C; 5,75 H; 4,90 N.

Los espectros de resonancia magnética nuclear realizados en este ligando son consistentes con la estructura propuesta comparado con los datos informados en literatura [41], en que las señales del grupo amina no se visualizan en el espectro ¹H-RMN comparado con los ligandos **L1** y **L2** y aparecen señales del grupo metilo (-CH₂-) unido al anillo piridina y al grupo fosfina con un desplazamiento químico de 3,58 ppm. Por su parte, en el análisis de ³¹P-RMN, se aprecia un leve desplazamiento a campo bajo del espectro, apareciendo un desplazamiento químico en -10,46 ppm, donde se puede ver una diferencia apreciable con ligandos similares en estructura, como **L1** y **L2**, en los que la señal del grupo fosfina se encuentra en el rango positivo del espectro (25,98 y 25,83 ppm, respectivamente), esto último debido a la formación del enlace N-P.

3.2.2 Síntesis de complejos de iridio (I)

3.2.2.1 Síntesis de dicloro-bis(1,5-ciclooctadien)-diiridio(I) (C1)

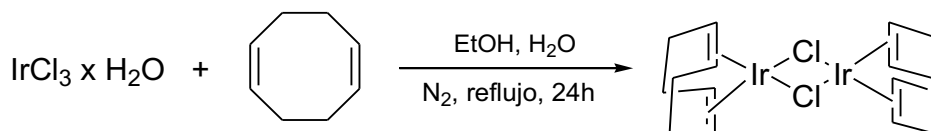


Figura 20. Esquema de síntesis del complejo dicloro-bis(1,5-ciclooctadien)-diiridio(I).

En un tubo Schlenk con agitación y atmósfera inerte, se agregó cloruro de iridio (III) monohidratado ($\text{IrCl}_3 \times \text{H}_2\text{O}$, 1g, 3,159mmol) y 1,5-ciclooctadieno (6,318mmol), luego se añadió EtOH (17mL) y H₂O (8.5mL). La mezcla completa se dejó a reflujo por 24 horas. Transcurrido el tiempo de reacción, se enfrió a temperatura ambiente, se filtró el líquido sobrenadante, obteniéndose un sólido anaranjado, el cual se lavó con una porción de MeOH frío. La mezcla se filtró nuevamente y se evaporó al vacío

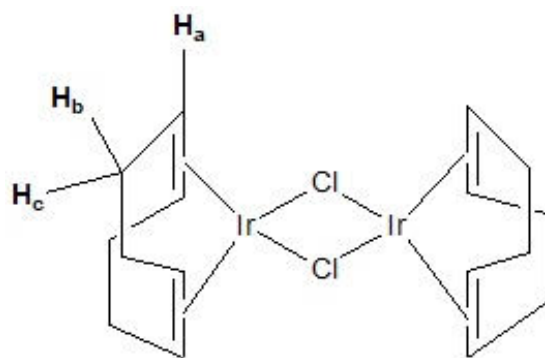


Figura 21. Complejo dicloro-bis(1,5-ciclooctadien)-diiridio(I).

$^1\text{H-RMN}$ 300 MHz (C_6D_6): δ 4,27 (s, H_a , 8H), 1,94 – 1,98 (s, H_b , 8H), 1,15 – 1,22 (s, H_c , 8H), **Masa:** 0,53 g. **Rendimiento:** 50%.

3.2.2.2 Síntesis de cloro-tris(trifenilfosfino)iridio(I) (C2)

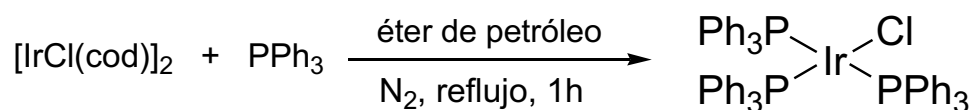


Figura 22. Esquema de síntesis del complejo cloro-tris(trifenilfosfino)iridio(I).

En un tubo Schlenk con agitación y atmósfera inerte, se agregó dicloro-bis(1,5-ciclooctadien)-diiridio(I) (0.1g, 0.149mmol) y se disolvió en 30mL de éter de petróleo, se agitó por unos minutos y se agregó PPh₃ (0.568g), la mezcla se dejó a reflujo por 1 hora. Una vez pasado el tiempo de reacción, se filtró la solución y se evaporó al vacío

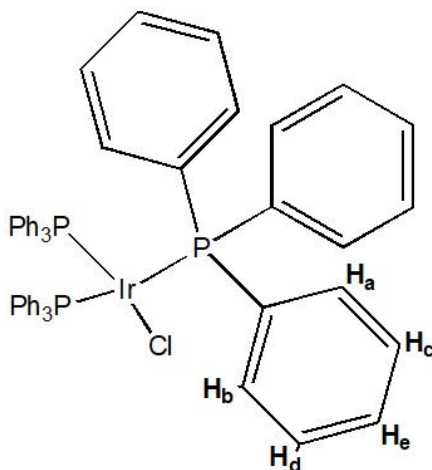


Figura 23. Complejo cloro-tris(trifenilfosfino)-iridio(I).

¹H-RMN 300 MHz (CDCl₃): δ 7,28 – 7,71 (m, H_a - H_e, 5H). **³¹P-RMN 300 MHz (CDCl₃):** P = δ 29,07 ppm. **Masa:** 0,237 g. **Rendimiento:** 78,5%.

3.2.3 Ensayos catalíticos

Los ensayos catalíticos fueron realizados en un Multireactor *Starfish*, que permite el control de temperatura, agitación y atmósfera inerte durante el tiempo en que transcurre la reacción. El equipo consta de sistemas de reacción en batch que permite el muestreo durante el experimento es llevado a cabo, por ello es que se realizaron batch de reacción a diferentes tiempos para evaluar la actividad del catalizador. Las condiciones de reacción fueron fijadas a 100°C y una velocidad de agitación de 550 rpm, además del uso de atmósfera de nitrógeno.

La determinación de las condiciones experimentales para la reacción de hidrogenación de furfural con los catalizadores $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$ y $\text{IrCl}(\text{PPh}_3)_3$ fueron realizadas a partir de una relación sustrato/catalizador 1000/1, utilizando ácido fórmico como dador de hidrógeno y solvente de la reacción, junto a ello, se varió la cantidad de ácido y base para encontrar las condiciones óptimas que permitan obtener la mayor conversión de furfural y selectividad en el menor tiempo posible.

Una vez optimizado el proceso, se realizaron pruebas *in situ* con los ligandos **L1 – L4** en una relación estequiométrica respecto del catalizador, a fin de evaluar aquella combinación que presente la mejor actividad y selectividad del catalizador. Posterior a ello, con los ligandos que presenten mejores porcentajes de conversión, se estudió el aumento de la relación sustrato/catalizador para evaluar la estabilidad y actividad de este en las condiciones ya establecidas.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Hidrogenación catalítica de furfural

4.1.1 Determinación de las condiciones catalíticas para la reacción de hidrogenación de furfural por transferencia de hidrógeno

4.1.1.1 Estudio de los precursores de iridio (I) y tiempos de reacción

En una primera etapa del estudio se evaluó la actividad de los complejos $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$ (**C1**) y $\text{IrCl}(\text{PPh}_3)_3$ (**C2**) en la hidrogenación de furfural al cabo de 12 horas de reacción. Se observó que transcurrido ese tiempo se lograron conversiones iguales a un 94% y selectividad de un 92% para ambos precatalizadores (**tabla 3, entradas 1 y 3**) hacia furfuril alcohol, por lo cual, se evaluó la conversión con tiempos de reacción menores utilizando el precursor **C2**, que posee en su estructura 3 ligandos fosfinas, que estabilizan el metal bajo estas condiciones de reacción.

Posteriormente, se evaluaron menores tiempos de reacción: 10, 5, 3 y 1 hora, observando una conversión de 83% al cabo de 1 hora (**tabla 3, entrada 7**), debido a este resultado se estudió nuevamente la reacción con el precatalizador **C1** en 1 hora de reacción observando un 98% de conversión de furfural y a su vez, una selectividad de 87% hacia la formación de furfuril

alcohol (FA). Sin embargo, estos resultados son solo comparables en cuanto a su actividad catalítica, es decir, respecto del TOF, debido a que el complejo **C1** es un dímero de iridio(I), resultando así la mitad de la actividad observada ya que hay dos centros activos de Ir(I) por mol de catalizador, como se observa en la **entrada 2 de la tabla 3**, en donde si bien hay un 98% de conversión, el TOF de esta es solo 490 h⁻¹, diferente al caso del catalizador **C2** que presenta solo un centro de Ir(I) por mol de catalizador, presentando una alta actividad indicada por un TOF igual a 832 h⁻¹ (**entrada 7, tabla 3**).

Tabla 3. Ensayos para evaluar el tiempo de reacción. Condiciones: S/C = 1000/1, A/S = 3/1, A/B = 6/1, T = 100°C.

Entrada	Catalizador	t (h)	% Conversión	% Selectividad FA	TOF [h ⁻¹]
1	C1	12	94	92	39
2	C1	1	98	87	490
3	C2	12	94	92	79
4	C2	10	99	97	99
5	C2	5	99	81	199
6	C2	3	98	75	328
7	C2	1	83	78	832
8	Sin cat.	3	2	25	8

Por otra parte, la reacción fue estudiada en ausencia de precatalizador por 3 horas (**tabla 3, entrada 8**), observándose una baja conversión de furfural, lo cual confirma que la reacción es catalizada por el complejo de Ir(I). Se logró determinar mediante cromatografía gaseosa acoplada a un

espectrómetro de masa que el producto secundario de esta reacción es formiato de furfurilo, que se pudo generar a partir de una reacción de condensación secundaria entre el furfuril alcohol y el exceso de ácido fórmico presente en la reacción.

Basado en los datos obtenidos de conversión y quimioselectividad, se decidió ampliar el estudio de hidrogenación de furfural por transferencia de hidrógeno utilizando $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$ como precursor, en la reacción que se muestra en la **figura 24**.

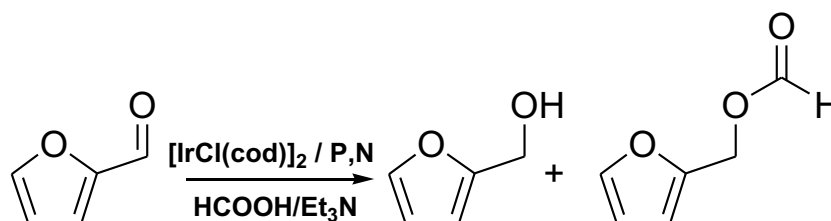


Figura 24. Esquema de la reacción de hidrogenación de furfural por transferencia de hidrógeno catalizada por **C1** y ligandos P,N.

4.1.1.2 Estudio del efecto del ligando P,N en la actividad y selectividad

Los ligandos P,N utilizados en este estudio tienen dos fragmentos, un fragmento piridínico y un fragmento fosfina. El fragmento que contiene al átomo de nitrógeno modula la basicidad del ligando que facilitará la interacción con el centro metálico, adicionalmente, las condiciones σ -donoras del átomo de nitrógeno aumentan la susceptibilidad del metal hacia adiciones oxidativas que puedan ocurrir durante la reacción catalítica. Por otro lado, el fragmento fosfina le otorga efectos electrónicos que permiten estabilizar estados de oxidación inferiores del centro metálico, debido a la propiedad π -aceptora del átomo de fósforo. Además de modular la actividad por los sustituyentes que presente el grupo fosfina. Ambas características se conjugan en cada ligando, permitiendo regular la actividad del catalizador en la reacción de hidrogenación [47].

Entre los ligandos usados (**figura 25**), el fragmento que contiene al átomo de nitrógeno y el grupo fosfina se encuentra unido por un puente amino (**L1 – L3**) o un grupo metilo (**L4**), los cuales le confieren flexibilidad y características electrónicas que modulan la actividad catalítica que presentará el centro de Ir(I). Carroll y Guiry plantean que un átomo de nitrógeno puente unido al grupo fosfina incrementa las características π -

aceptoras del átomo de fósforo, ayudando así a la formación del hidruro metálico que será la especie activa en la hidrogenación del sustrato. Lo anterior es consistente con la alta actividad presentada por los precatalizadores **C1 + L1** y **C1 + L2** (**tabla 4, entradas 1 y 2**) al tener una elevada conversión al cabo de una hora de reacción, a diferencia del precatalizador **C1 + L4** (**tabla 4, entrada 4**), donde el ligando **L4** presenta un puente metilo que tiene características electrónicas muy diferentes, y se refleja en una muy baja conversión con las mismas condiciones de reacción.

En el procedimiento realizado, el catalizador es generado *in situ* reaccionando el precursor $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$ con dos moles de ligando fósforo-nitrógeno previamente sintetizados (**tabla 4, entrada 2**). Se observó que el catalizador que contiene el ligando **L2** logró una conversión completa, a diferencia de los catalizadores que contienen otros ligandos, los cuales presentaron conversiones menores para un mismo tiempo de reacción. Además de ello, se puede observar que bajo las mismas condiciones de reacción se obtiene un 43% y 14% de conversión de furfural, cuando se utiliza el precursor de iridio (I) y los ligandos **L3** y **L4**, respectivamente (**tabla 4, entradas 3 y 4**).

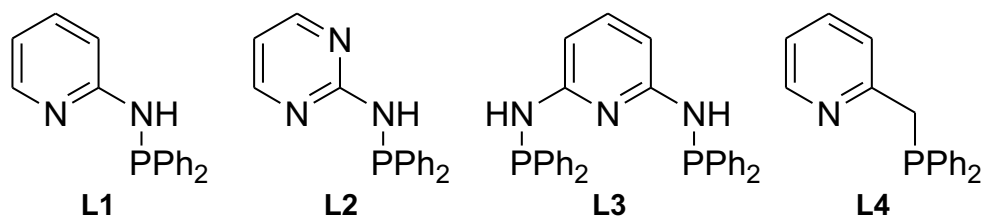


Figura 25. Ligandos usados para las pruebas catalíticas.

Tabla 4. Ensayos catalíticos con presencia de ligandos fósforo-nitrógeno.

Condiciones: Sustrato/Catalizador = 1000/1, A/S = 3/1, A/B= 6/1, t = 1h, T = 100°C.

Entrada	Ligando	% conversión	% selectividad
1	C1 + L1	84	77
2	C1 + L2	100	92
3	C1 + L3	43	48
4	C1 + L4	14	26

Una vez coordinados los átomos de nitrógeno y fósforo con el metal generan anillos de 5 miembros estructuralmente estables (**L1**, **L2** y **L4**), por lo cual, la actividad presentada por los precatalizadores estarán dadas por la estructura de los fragmentos que componen a los catalizadores, reflejada en las diferentes conversiones de furfural presentadas en la **tabla 4**. Respecto del ligando **L3**, presenta un mayor efecto quelato sobre el centro metálico, es decir, al presentar una mayor cantidad de átomos coordinantes le confiere una mayor estabilidad a los complejos, presentando estructuras con dos anillos de 5 miembros, a diferencia de los ligandos bidentados que solo

presentan dos átomos coordinantes, lo que finalmente se ve reflejado en un menor porcentaje de conversión y selectividad (**tabla 4, entrada 3**).

La alta conversión lograda con precatalizador **C1** que contiene el ligando **L2** se explica mediante la basicidad del precursor del ligando piridimidina (**tabla 5**) debido a su bajo valor de pKa, le proporciona al complejo metal-ligando P,N una mayor densidad electrónica, favoreciendo su formación *in situ*, permitiendo así que la reacción catalítica sea llevada a cabo con una alta actividad, en comparación con los otros ligandos estudiados.

Tabla 5. Valores de pKa de los precursores de ligandos usados.

Estructura base de los ligandos	pKa
2-aminopiridina [49]	6,87
2-aminopirimidina [50]	3,45
2,6-diaminopiridina [51]	6,83
2-metilpiridina [52]	5,96

Si comparamos la actividad de los precatalizadores **[IrCl(cod)]₂** y **IrCl(PPh₃)₃** estos presentan conversiones de 98% y 83%, y valores de TOF de 490 h⁻¹ y 832 h⁻¹, respectivamente. El ligando fosfina tiene un efecto en la actividad del catalizador, estabilizando el metal bajo las condiciones reductoras de la reacción catalítica. Cuando se estudió la reacción con el

sistema $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2 + \text{L2}$, donde **L2** es un ligando P,N, las actividades mejoraron, así como la selectividad de la reacción. Esto es consistente con la hipótesis, que tanto el ligando fosfina así como los ligandos fósforo-nitrógeno proporcionan efectos dadores de densidad electrónica que estabilizan el centro metálico bajo las condiciones catalíticas.

Si se compara la actividad de los sistemas $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2 + \text{L1}$ y $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2 + \text{L2}$, este último muestra un mejor desempeño teniendo ambos un ligando que posee efectos estéricos similares, sin embargo, el ligando **L2** es más básico y proporciona mayor efecto donador al metal favoreciendo la actividad. Si se compara el sistema $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2 + \text{L2}$ con el sistema $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2 + \text{L4}$, ambos ligandos empleados tienen efectos dadores similares, sin embargo, el ligando **L2** tiene un puente amina (-NH-) y el ligando **L4** un puente metilo (-CH₂-). Estudios realizados por Noyori et. al. [48] muestran que el grupo -NH- actúa como *link* entre el fragmento piridínico y el fragmento fosfina pudiendo asistir la reacción catalítica, y con ello, facilitar la formación del complejo Ir-H, esto podría explicar la gran diferencia entre las actividades obtenidas al probar cada experimento realizado. Finalmente el sistema $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2 + \text{L3}$ es diferente, ya que se usa un ligando tridentado a diferencia de los otros ligandos que son bidentados. Es claro que los ligandos tridentados no favorecen esta reacción, esto podría deberse a que este tipo de ligandos limitan el número

coordinación del metal, disminuyendo la disponibilidad de sitios de coordinación ante la aproximación del sustrato que son necesarios para facilitar la reacción catalítica.

4.1.1.3 Estudio del efecto de la base en la conversión de furfural

Para que la reacción se lleve a cabo es necesario la disociación del ácido fórmico, ya que este posee un pKa muy bajo, varios estudios sugieren la formación de una especie HCOO^- para que actúe como un apropiado dador de hidrógeno y reaccione con el centro metálico. En la **tabla 6** se muestra el estudio de diferentes bases: Et_3N , HCOONa y H_2O , evaluando el efecto sobre la conversión de furfural. Se utilizó Et_3N debido a que es ampliamente usada en diversos estudios de hidrogenación con ácido fórmico [53 – 56]. Además, se estudió el formiato de sodio, debido a que en solución procedería rápidamente a la interacción con el centro de Ir(I) y posterior formación del enlace Ir-H, ya que en estudios previos, se sugiere que en las reacciones de hidrogenación debe formarse un hidruro metálico [35]. Cuando esta sal fue utilizada, las actividades fueron menores a las reportadas por Et_3N (**tabla 6, entrada 2**), lo que se debe a la baja solubilidad de la sal en la mezcla de reacción.

Otra alternativa fue el uso agua como base buscando mejorar la disociación del ácido fórmico (**tabla 6, entrada 3**), sin embargo, el catalizador se decompuso en el medio de reacción al pasar de una solución roja a una solución verde, obteniendo una nula conversión de furfural en estas condiciones de reacción. Es por todo lo anterior que el uso de Et₃N resulta ser más apropiado para lograr una hidrogenación completa de furfural con estas condiciones.

Tabla 6. Ensayos catalíticos con diferentes bases. Condiciones:
 catalizador = [IrCl(cod)]₂, ligando = L2, S/C = 1000/1, A/S = 3/1, A/B =
 6/1, t = 1h, T = 100°C.

Entrada	Base	% conversión	% selectividad
1	Et ₃ N	100	92
2	HCOONa	49	22
3	H ₂ O	0	0

Se utilizaron distintas relaciones de Et₃N y ácido fórmico, comenzando este estudio con una relación ácido/base igual a 1/1 con el precatalizador C1 y el ligando L2, se observó la formación de un precipitado de color negro al poco tiempo de iniciada la reacción, lo cual puede ser la presencia de un oligómero de furfural por la alta cantidad de base presente en el medio de reacción o la descomposición del catalizador. Lo anterior mencionado no fue analizado o pesquisado, sin embargo, reportes de hidrogenación de furfural

con catalizadores heterogéneos sugieren que hay presencia de oligómeros de furfural como subproductos de reacción al haber competencia entre las reacciones presentes [57 – 58].

Es por ello que se utilizaron relaciones menores de Et₃N y HCOOH (**tabla 7**) con el fin de lograr un sistema homogéneo, y eliminar de la reacción cualquier producto generado por una posible oligomerización del furfural. Concluyendo que la relación A/B óptima es 6/1, la cual conduce a una conversión de 100% y una selectividad del 92% para furfural alcohol al cabo de 1 hora de reacción (**tabla 7, entrada 2**). En la tabla 7 es posible observar que para una mayor cantidad de HCOOH respecto de Et₃N la actividad disminuye.

Tabla 7. Ensayos catalíticos con diferente cantidad de base. Condiciones: catalizador = [IrCl(cod)]₂, ligando = L2, S/C = 1000/1, S/A = 1/3, t = 1h, T = 100°C. *La reacción sin base fue realizada con las proporciones respecto al catalizador IrCl(PPh₃)₃.

Entrada	A/B	% conversión	% selectividad
1	Sin base*	1	100
2	6/1	100	92
3	10/1	76	63
4	20/1	66	55

Por otra parte, cuando fue realizado un ensayo en ausencia de Et₃N la actividad fue nula, lo que indica que el uso de base es necesario para activar al ácido fórmico y se pueda generar la reacción catalítica.

4.1.1.4 Estudio del efecto de la cantidad de ácido fórmico en la conversión de furfural

Otro de los parámetros importante a evaluar fue la cantidad de ácido fórmico utilizado para lograr la hidrogenación de furfural, debido a que es la fuente donora de hidrógeno, además de disolvente de reacción (**tabla 8**). La reacción catalítica comenzó a ser estudiada con una relación de ácido/sustrato = 3/1 a fin de tener un exceso de ácido que favorezca la formación del complejo metal-hidruro, además de asegurar que el sistema se mantuviera completamente homogéneo al disolver tanto al precursor de Ir(I) como a los ligandos, alcanzando con ello un 100% de conversión de furfural y un 92% de selectividad hacia furfural alcohol (**tabla 8, entrada 1**).

Por su parte, al estudiar la relación ácido/sustrato = 2/1, se obtuvo una conversión de 99% y elevada selectividad hacia furfural alcohol (**tabla 8, entrada 2**), sin embargo, transcurrido la mitad del tiempo de reacción, se observó la formación de pequeñas partículas sólidas, lo cual podría deberse

a la descomposición del catalizador o formación de un oligómero del furfural, quedando un sistema heterogéneo que debió ser descartado.

Además, se estudió una relación ácido/sustrato = 1/1 (**tabla 8, entrada 3**), logrando una baja notoria en la conversión de furfural, alcanzado un 76%, aunque se obtiene un porcentaje de selectividad mayor que con las otras relaciones debido a la menor cantidad de ácido que pudo haber retrasado la formación del formiato de furfurilo. A su vez, se observó la aparición de una alta cantidad de precipitados del mismo aspecto que en la relación 2/1, los cuales no fueron cuantificados.

Tabla 8. Ensayos catalíticos con diferente cantidad de ácido.

Condiciones: catalizador = $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$, ligando = L2, S/C = 1000/1, A/B = 6/1, t = 1h, T = 100°C.

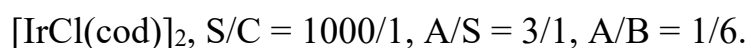
Entrada	A/S	% conversión	% selectividad
1	3/1	100	92
2	2/1	99	94
3	1/1	76	97

4.1.1.5 Estudio del efecto de la temperatura sobre la conversión de furfural

La temperatura también es un factor clave en los procesos catalíticos, ya que favorece la cinética de la reacción. Todos los estudios fueron realizados a 100°C para poder evaluar la eficiencia del catalizador al cabo de una hora, alcanzando un 100% de conversión con el ligando **L2** (**tabla 9, entrada 2**), sin embargo, se realizó un estudio posterior aumentando la temperatura a 120°C, observando que en 30 minutos de reacción, el catalizador **C1 + L2 *in situ*** logró también un 100% de conversión y un 93% de selectividad hacia la formación de furfuril alcohol (**tabla 9, entrada 6**), y casi un 100% de conversión con el ligando **L3** (**tabla 9, entrada 7**).

Una mayor temperatura de reacción facilita la formación de la especie Ir-H al favorecer la descomposición térmica del ión formiato, liberando una molécula de CO₂ como subproducto. Razón por la cual es posible explicar por qué además con los precatalizadores con los ligandos **L1** y **L4** mostraron conversiones más elevadas al cambiar la temperatura de reacción de 100 °C a 120°C (**tabla 9, entradas 5 y 8**).

Tabla 9. Ensayos con diferentes temperaturas. Condiciones: catalizador =



Entrada	T [°C]	t [h]	Ligando	% conversión	% selectividad
1	100	1	L1	84	77
2			L2	100	92
3			L3	43	48
4			L4	15	25
5	120	0,5	L1	44	55
6			L2	100	93
7			L3	98	90
8			L4	52	61
9		1	L1	99	89
10			L2	100	94
11			L3	100	91
12			L4	100	85

Por otra parte, se estudiaron todas las reacciones a 1 hora de reacción, obteniéndose casi un 100% de conversión con 120°C de temperatura en todos los ensayos, con altos porcentajes de selectividad (**tabla 9, entradas 9 – 12**), concluyendo además que este aumento en la temperatura no implicaría una caída en la estabilidad del catalizador.

4.1.1.6 Estudio de hidrogenación de furfural mediante el uso presión de H₂

Múltiples estudios se han realizado utilizando iridio soportado en SiO₂, TiO₂ u otros soportes, los cuales fueron usados para estudiar la hidrogenación de furfural en condiciones heterogéneas [59 – 62], sin embargo, la información disponible de hidrogenación para esta reacción en condiciones homogéneas utilizando catalizadores de iridio(I) es escasa. Es por ello que se testeó el uso de otra fuente de hidrógeno en la reacción propuesta. Para ello el precatalizador [IrCl(cod)]₂ fue estudiado a 5 bar de presión de hidrógeno en un autoclave. Los resultados se encuentran resumidos en la **tabla 10** y es posible observar que la reacción es mucho más efectiva con un dador de hidrógeno que con hidrógeno molecular, esto puede deberse a la dificultad que existe en activar la molécula de hidrógeno con las condiciones propuestas.

Tabla 10. Ensayos de hidrogenación de furfural con presión de hidrógeno.

Condiciones: precatalizador = **C1** + **L2**, S/C = 1000/1, 10mL de 2-propanol, T = 100°C, P_{H2} = 5 bar.

Entrada	t [h]	% conversión	% P1
1	0	0	0
2	0,25	3	100
3	0,5	8	>99
4	1	11	>99

4.1.2 Estudio de conversión de furfural ante diferentes cargas de sustrato

Con las condiciones ya optimizadas para la hidrogenación por transferencia de hidrógeno: relación ácido/sustrato igual a 3/1, relación ácido/base igual a 6/1, temperatura de 100°C y el uso del ligando 2-(N-difenilfosfino)amino-pirimidina (**L2**), utilizando como precatalizador $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$ (**C1**), se estudió aumentar la cantidad de sustrato para evaluar la estabilidad y actividad del precatalizador durante la reacción.

Se estudiaron distintas cantidades de sustrato: 1000, 3000, 6000 y 10000 mmoles de furfural respecto a 1 mmol de catalizador de **C1**, observando un 98% de conversión hasta una relación de 6000/1 de sustrato/catalizador (**tabla 11, entrada 3**). Por otra parte, cuando la relación sustrato/catalizador fue aumentada a 10000/1 (**tabla 11, entradas 5 y 6**), solo se alcanzó un 42% de conversión en el mismo tiempo de reacción, observándose la formación de un precipitado que ya se ha mencionado anteriormente.

Tabla 11. Ensayos catalíticos con diferente relación S/C. Condiciones:
 precatalizador = **C1** + **L2**, ligando = **L2**, A/S = 3/1, A/B = 6/1, T = 100°C

Entrada	S/C	t [h]	% conversión	% selectividad
1	1000/1	1	100	92
2	3000/1	3	99	73
3	6000/1	6	98	87
4	6000/1	8	100	96
5	10000/1	6	31	19
6	10000/1	8	42	28

Los valores de TON y TOF de la **tabla 12** fueron calculados por mol de Ir(I) presentes en el precatalizador **C1** debido a que esta molécula es un dímero, es decir, que presenta dos centros activos por mol de catalizador, siendo así que la cantidad de mmol de productos formados fue dividida por dos para poder calcular el TON, por consiguiente, el TOF.

Tabla 12. Valores de TON y TOF para el catalizador **C1** + **L2** con distintas cargas de furfural.

Entrada	S/C	t [h]	TON	TOF [h ⁻¹]
1	1000/1	1	500	500
2	3000/1	3	1493	498
3	6000/1	6	2955	493
4	10000/1	6	1530	255

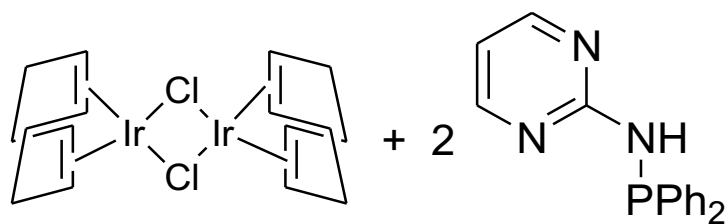


Figura 26. Precatalizador C1 + L2.

En la **tabla 12** es posible observar que la reacción catalítica C1+ L2 (**figura 26**) reporta un 100% de conversión para relaciones sustrato/catalizador entre 1000/1 – 6000/1, la actividad disminuye considerablemente con una relación mayor a las mencionadas. Se concluye entonces que el catalizador es estable hasta una relación sustrato/catalizador de 6000/1.

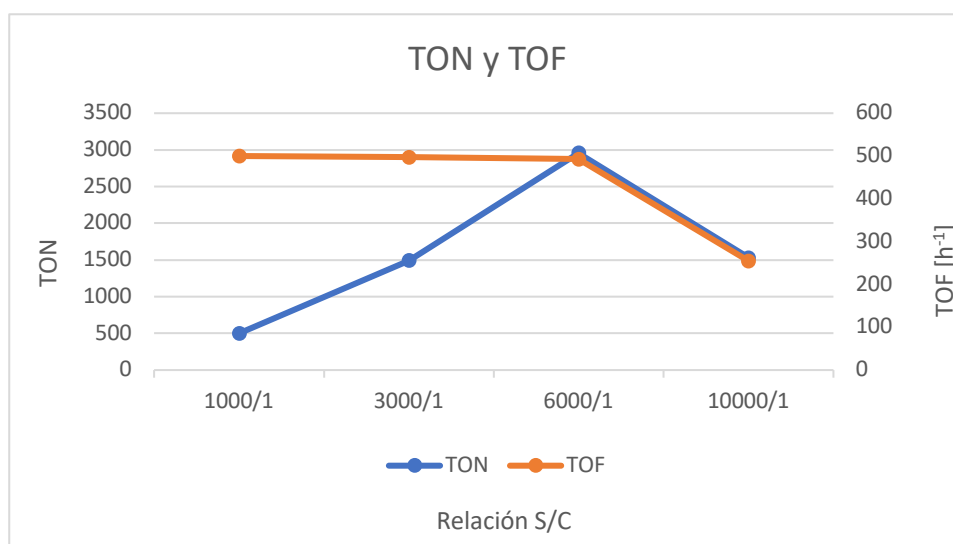


Figura 27. TON y TOF obtenidos como medida de estabilidad y actividad en la conversión de furfural.

4.2 Mecanismo de reacción propuesto

El estudio realizado permite visualizar que la reacción procede debido a la presencia de Et₃N para activar al HCOOH generando el ión formiato en solución (**figura 28a**), ya que la ausencia de uno u otro no permite lograr la hidrogenación de furfural. Además se determinó que la ausencia del complejo de Ir(I) impide un avance hacia la formación de furfuril alcohol. Se ha mostrado también que un ligando P,N es capaz de interactuar rápidamente con un dímero de Ir(I) [63] mediante su adición en solución, rompiendo la estructura de este precursor y coordinándose al centro de Ir(I). Es por ello, que es posible intuir que la mezcla *in situ* del complejo C1 con un ligando P,N procede de forma similar generando un intermediario [Ir(cod)(P,N)]⁺ (**1**) como la presentada en la **figura 28b**.

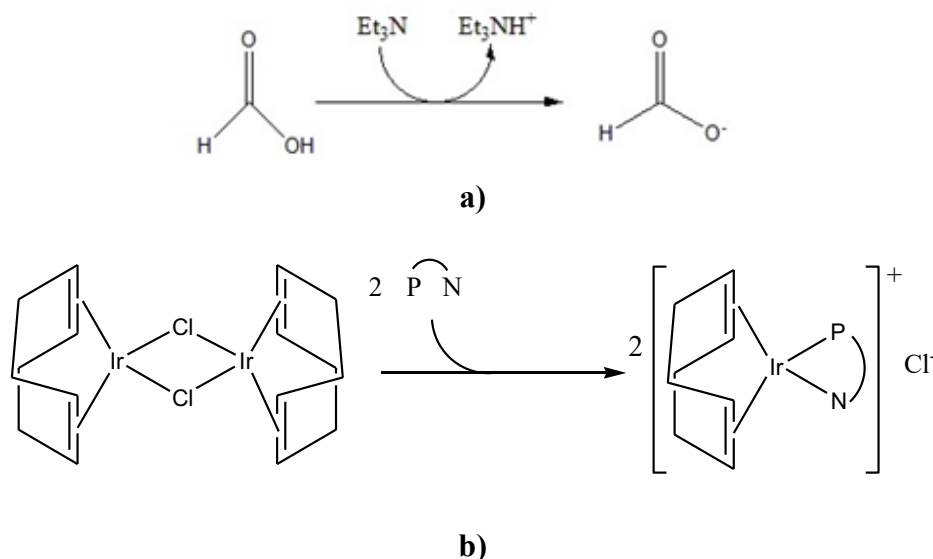


Figura 28. Esquema del comienzo de la reacción catalítica: a) Reacción de HCOOH y Et₃N; b) Adición de dos ligandos P,N al precursor Cl.

Posterior a la generación de la **especie 1**, el ión formiato desplaza al ligando 1,5-ciclooctadienilo, esto es propuesto debido a la evidencia proporcionada por estudios de DFT [64], que ante una especie donora de hidrógeno, este ligando deja vacantes los sitios de coordinación para formación del ión formiato con el centro de Ir(I) (**figura 29**). Esta sustitución da lugar a un intermediario **2** para comenzar con el ciclo catalítico, el cual está marcado por la descomposición del ión formiato para generar el hidruro de iridio, quedando un sitio de coordinación disponible para el ingreso del furfural mediante una interacción entre el doble enlace del carbonilo y el centro metálico (**3**). Este tipo reacciones de transferencia de hidrógeno ya fue previamente reportado por el grupo de laboratorio [65] en el cual se

confirma la formación de la especie metal hidruro por un reordenamiento del ión formiato.

Posterior a ello, la reacción continua con la transferencia del ión hidruro (H^-) hacia el carbonilo del furfural, lo que favorece la coordinación del ácido fórmico, el que rápidamente transferirá el protón del grupo hidróxilo hacia el furfurilo para generar el furfuril alcohol y reiniciar el ciclo catalítico.

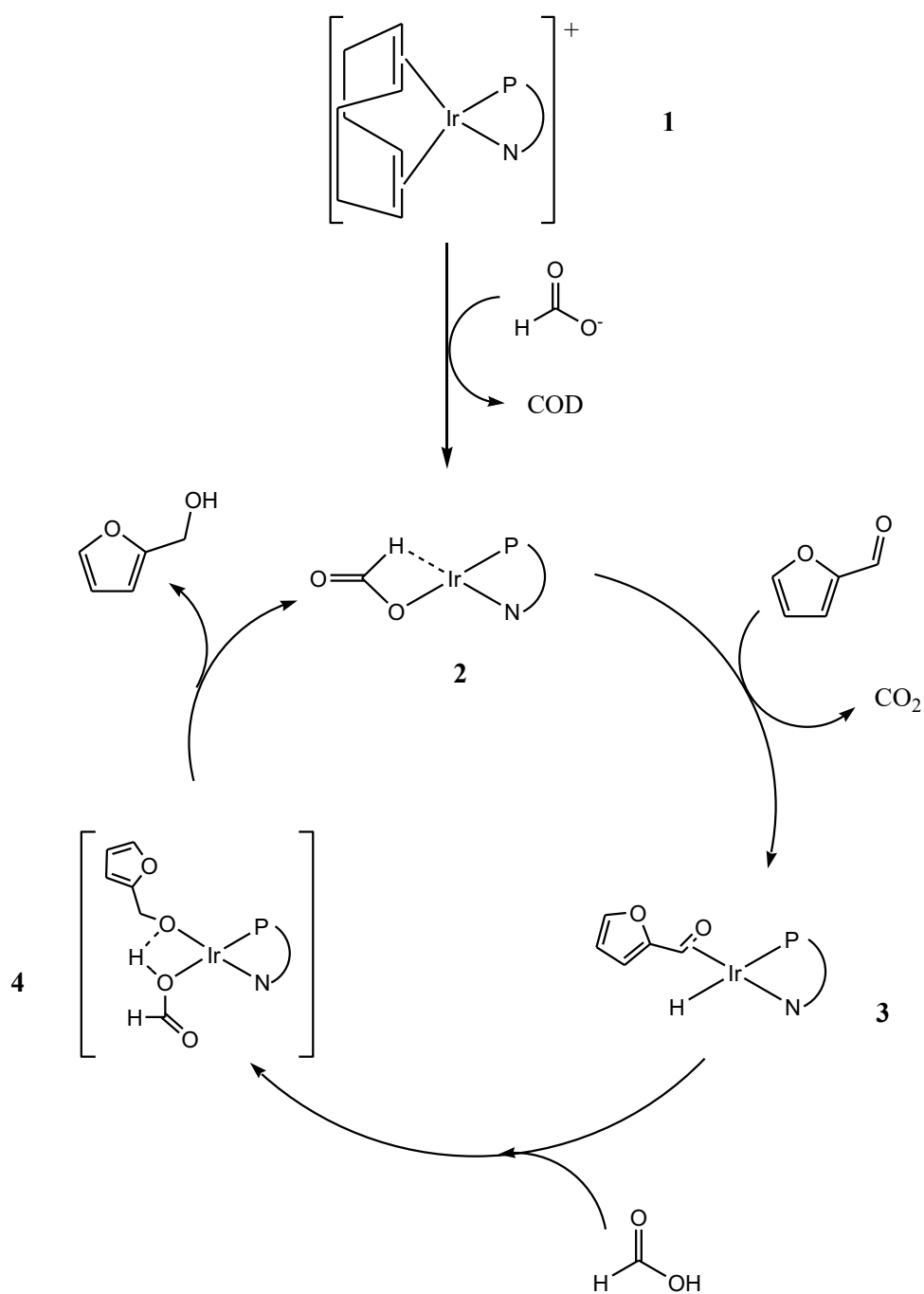


Figura 29. Mecanismo propuesto de hidrogenación por transferencia de hidrógeno en medio ácido con el precatalizador C1 y ligando P,N.

Por ultimo, una vez formado el furfuril alcohol, este reacciona con el exceso de ácido fórmico generando formiato de furfurilo mediante una condensación entre el alcohol y el grupo OH del ácido. Esto ocurre como una reacción secundaria y que no forma parte del proceso catalítico sino posterior a ello (**figura 30**).

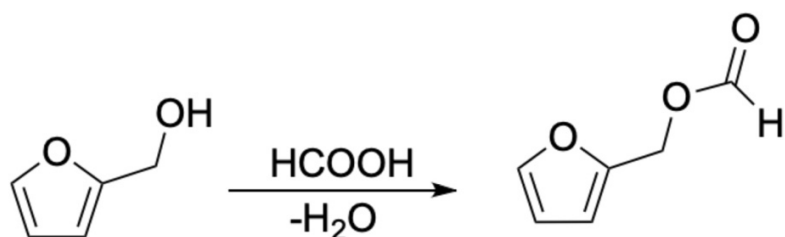


Figura 30. Reacción de condensación entre furfuril alcohol y ácido fórmico presente en la mezcla de reacción.

5. CONCLUSIONES

1. Se logró sintetizar 4 ligandos tipo fósforo-nitrógeno, con alto rendimiento y pureza que lograron ser caracterizados mediante técnicas de espectroscopía ^1H -RMN y ^{31}P -RMN, así como, por análisis elemental cuando se tuvo disponible.
2. A su vez, se logró preparar los complejos de iridio (I): $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$ y $\text{IrCl}(\text{PPh}_3)_3$, que fueron utilizados como precatalizadores, los que fueron caracterizados por espectroscopía ^1H -RMN y ^{31}P -RMN.
3. Se estudiaron diferentes condiciones para la hidrogenación de furfural, utilizando reacciones vía transferencia de hidrógeno y presión de hidrógeno, encontrándose que por transferencia de hidrógeno las óptimas condiciones de reacción fueron: relación de ácido/sustrato igual a 3/1, la relación de ácido/base igual a 6/1, una temperatura de 100°C y el uso del 2 mmoles de ligando 2-(N-difenilfosfino)amino-pirimidina por cada mmol del complejo $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$, permitieron la obtención de un 100% de conversión de furfural y un 92% de selectividad hacia furfural alcohol, al cabo de 1 hora de reacción.

4. Se estudiaron diferentes cantidades de relación sustrato/catalizador: 1000/1, 3000/1, 6000/1, 10000/1, encontrándose que el catalizador es activo y estable hasta una relación de 6000/1 al cabo de 6 horas con las condiciones optimizadas. El TON de este proceso fue de 5910 mmoles de producto formado con un 1 mmol de catalizador, mientras que El TOF fue de 985 ciclos por hora de reacción.

5. Se propuso un mecanismo que muestra las propiedades del ácido fórmico como donador de hidrógeno, al explicar la presencia del enlace Ir-H, y además el uso de trietilamina como base que permite activar la reacción al desprotonar el ácido fórmico en una etapa inicial, para luego dar paso al ciclo catalítico que permite la transformación de furfural en furfural alcohol.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Banco Mundial, **Energía**, -
<<https://www.bancomundial.org/es/topic/energy/overview#1>> [en línea].
- [2] Agencia Internacional de Energía, **Crisis Energetica Mundial**,
<<https://www.iea.org/topics/global-energy-crisis?language=es>> [en línea].
- [3] Ministerio de Energía de Chile, **Política Energética de Chile – Energía 2050, 2015.**
- [4] P.T. Anastas, T.C. Williamson, *Green Chemistry: Designing Chemistry for Environment*, ACS Symposium Series, Washington D. C., **1996.**
- [5] Parlamento Europeo, **Relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables**, Diario oficial de la Unión Europea, **2018.**
- [6] Y. Bar-On, R. Phillips and R. Milo, *The biomass distribution on the Earth*, PNAS, **2018**, 115(25), pp.6506-6511.
- [7] X. Tong, Y. Ma, Y. Li, *Biomass into chemicals: Conversion of sugars to furan derivatives by catalytic processes*, Applied Catalysis A: General, **2010**, 385, p. 1-13.
- [8] M. Mascal, E. B. Nikitin, *High-yield conversion of plant biomass into the key value-added feedstock 5-(hydroxymethyl)furfural, levulinic acid, and levulinic esters via 5-(chloromethyl)furfural*, Green Chem., **2010**, 12, p. 370-373.

- [9] Y. Wan, J.-M. Lee, *Toward value-added dicarboxylic acids from biomass derivatives via thermocatalytic conversion*, ACS Catal., **2021**, 11, 5, 2524-2560.
- [10] A. Hommes, H. J. Heeres, J. Yue, *Catalytic transformation of biomass derivatives to value-added chemicals and fuels in continuous flow microreactors*, ChemCatChem, **2019**, 11, 4671-4708.
- [11] D. M. Alonso, J. Q. Bond, J. A. Dumesic, *Catalytic conversion of biomass to biofuels*, Green Chem., **2010**, 12, 1493-1513.
- [12] Bozell, J., Petersen, G. *Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates—the US Department of Energy’s “Top 10” revisited*. Green Chemistry, **2010**, 12(4), pp. 540-541.
- [13] X. Li, P. Jia, T. Wang, *Furfural: A Promising Platform Compound for Sustainable Production of C4 and C5 Chemicals*. ACS Catalysis, **2016**, 6(11), pp. 7621-7628.
- [14] M. Hronec, K. Fulajtárova, T. Soták, *Highly selective rearrangement of furfuryl alcohol to cyclopentanone*, Applied Catalysis B: Environmental, 154-155, **2014**, pp. 294-300.
- [15] K. Yan, Y. Yang, J. Chai, Y. Lu, *Catalytic reactions of gamma-valerolactone: A platform to fuels and value-added chemicals*, Applied Catalysis B: Environmental, 179, **2015**, pp. 292-304.

- [16] Y. Nakagawa, M. Tamura, K. Tomishige, *Catalytic conversions of furfural to pentanediols*, *Catal Surv Asia*, **2015**.
- [17] N. S. Date, A. M. Hengne, K-W. Huang, R. C. Chikate, C. V. Rode, *Single pot selective hydrogenation of furfural to 2-methylfuran over carbon supported iridium catalyst*, *Green Chem.*, **2018**, 20, 2027-2037.
- [18] J. Osborn, F. Jardine, J. Young and G. Wilkinson. *The preparation and properties of tris(triphenylphosphine)halogenorhodium(I) and some reactions thereof including catalytic homogeneous hydrogenation of olefins and acetylenes and their derivatives*. *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*, **1966**, p.1711.
- [19] G. J. Sunley, D. J. Watson, *High productivity methanol carbonylation catalysis using iridium: The CativaTM process for the manufacture of acetic acid*, *Catalysis Today*, **2000**, 58, p. 293-307.
- [20] S. Thangavel, S. Boopathi, N. Mahadevaiah, P. Kolandaivel, P. B. Pansuriya, H. B. Friedich, *Catalytic oxidation of primary aromatic alcohols using half sandwich Ir(III), Rh(III) and Ru(II) complexes: A practical and theoretical study*, *J. of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2016**, 423, 160-171.
- [21] A. Yoshida, Y. Takahashi, T. Ikeda, K. Azemoto, S. Naito, *Catalytic oxidation of aromatic alcohols and alkylarenes with molecular oxygen over Ir/TiO₂*, *Catalysis Today*, **2011**, 164, 332-335.

- [22] J. D. Blakemore, N. D. Schley, D. Balcells, J. F. Hulk, G. W. Olack, C. D. Incarvito, *Half-sandwich iridium complexes for homogeneous water-oxidation catalysis*, J. Am. Chem. Soc., **2010**, 132, 45, 16017-16029.
- [23] D. Forster, *Mechanistic pathways in the catalytic carbonylation of methanol by rhodium and iridium complexes*, Adv. in Organomet. Chem., **1979**, 17, 255-267.
- [24] R. P. Patil, A. A. Kelkar, R. V. Chaudhari, *Carbonylation of ethanol using homogeneous Ir complex catalyst: effect of ligands and reaction conditions*, J. of Mol. Cat., **1988**, 47, 1, 87-97.
- [25] R. Takeuchi, Y. Akiyama, *Iridium complex-catalyzed carbonylation of allylic phosphates*, J. of Organomet. Chem., **2002**, 651, 137-145.
- [26] Y. Obora, S. Hatanaka, Y. Ishii, *Iridium-catalyzed coupling reaction of primary alcohols with 1-aryl-1propynes leading to secondary homoallylic alcohols*, Org. Lett., **2009**, 11, 15, 3510-3513
- [27] J. Takagi, K. Sato, J. F. Hartwig, T. Ishiyama, N. Miyaura, *Iridium-catalyzed C-H coupling reaction of heteroaromatic compounds with bis(pinacolato)diboron: regioselective synthesis of heteroarylboronates*, Tetrahedron Letters, **2002**, 43, 32, 5649-5651.
- 43, 32, 5649-5651.
- [28] D. Gnanamgari, C. H. Leung, N. D. Schley, S. T. Hilton R. H. Crabtree, *Alcohol cross-coupling reactions catalyzed by Ru and Ir terpyridine complexes*, Organic & Biomolecular Chemistry, **2008**, 6, 4442-4445.

- [29] Vaska, L. *Hydrido complexes of iridium. Journal of the American Chemical Society*, **1961**, 83(3), pp.756-756.
- [30] Rein U. Kirss. *Fifty years of Vaska's compound. Bulletin for the history of chemistry*, **2013**, pp.52-60.
- [31] R. Padilla, S. Koranchalil, M. Nielsen, *Efficient and selective catalytic hydrogenation of furanic aldehydes using well defined Ru and Ir pincer complexes*, *Green Chemistry*, **2020**, 22, 6767-6772.
- [32] C. Ortiz-Cervantes, M. Flores-Alamo, J. J. García, *Hydrogenation of biomass-derived levulinic acid into γ -valerolactone catalyzed by palladium complexes*, *ACS Catalysis.*, **2015**, 5, 3, 1424-1431.
- [33] K. S. Arias, L. Liu, A. García-Ortiz, M. J. Climent, P. Concepcion, S. Iborra, A. Corma, *Bimetallic CuFe nanoparticles as active and stable catalysts for chemoselective hydrogenation of biomass-derived platform molecules*, *Catalysis Science and Technology*, **2021**, 11, 3353-3363.
- [34] A. M. Hengne, B. S. Kadu, N. S. Biradar, R. C. Chikate, C. V. Rode, *Transfer hydrogenation of biomass-derived levulinic acid to γ -valerolactone over supported Ni catalyst*, *RSC Advances*, **2016**, 6, 59753-59761.
- [35] N. K. Oklu, B. C. E. Makhubela, *Chemoselective and efficient catalytic hydrogenation of furfural by iridium and ruthenium half sandwich complexes*, *New Journal of Chemistry*, **2020**, 44, 9382-9390.

- [36] S. D. Nandan, A. M. Hengne, K-W. Huang, R. C. Chikate, C. V. Rode, *Single pot selective hydrogenation of furfural to 2-methylfuran over carbon supported iridium catalyst*, Green Chemistry, **2018**, 20, 2027-2037.
- [37] K. Junge, B. Wendt, H. Jiao, M. Beller, *Iridium-catalyzed hydrogenation of carboxylic acid esters*, ChemCatChem., **2014**, 6, 10, 2810-2814.
- [38] S. Burling, L. D. Field, B. A. Messerle, K. Q. Vuong, P. Turner, *Rhodium(I) and iridium(I) complexes with bidentate N,N and P,N ligands as catalysts for the hydrothiolation of alkenes*, Dalton Transaction, **2003**, 4181-4191.
- [39] F. Touchard, M. Bernard, F. Fache, F. Delbecq, V. Guiral, P. Sautet, M. Lemaire, *Optically active nitrogen ligands in asymmetric catalysis. Effect of nitrogen substitution on the enantioselective hydride transfer reduction of acetophenone*, Journal of Organometallic Chemistry, **1998**, 567, p. 133-136.
- [40] K. Sato, T. Komuro, T. Osawa, H. Hashimoto, H. Tobita, *Iridium complexes with Naphthyridine-based Si,N-ligand: Synthesis and catalytic activity toward olefin hydrogenation*, Organometallics, **2022**, 41, 18, 2612-2621.
- [41] P. Aguirre, C. Lagos, S. Moya, C. Zúñiga, C. Vera-Oyarce, E. Sola, *Methoxycarbonylation of olefins catalyzed by palladium complexes bearing P,N-donor ligands*. Dalton Transactions, **2007**, (46), pp. 5419-5426.

- [42] S. Zolezzi, S. A. Moya, G. Valdebenito, G. Abarca, J. Parada, P. Aguirre, *Methoxycarbonylation of olefins catalyzed by Palladium(II) complexes containing naphthyl(diphenylphosphino) ligands*, *Applied Organometallic Chemistry*, **2014**, 28, 364-371.
- [43] S. Parra-Melipan, V. López, S. A. Moya, G. Valdebenito, B. Aranda, P. Aguirre, *Valorization of furfural using ruthenium(II) complexes containing phosphorus-nitrogen ligands under homogeneous transfer hydrogen condition*, *Molecular catalysis*, **2021**, 513, 111729.
- [44] G. Valdebenito, S. Parra-Melipan, C. F. Dinamarca, V. López, A. Vega, G. Abarca, P. Aguirre, *Hydrogenation of biomass derivative catalysed by ruthenium (II) complexes containing phosphorus-nitrogen ligands under mild conditions*, *Molecular catalysis*, **2023**, 542, 113075.
- [45] Abarca, G. (2013) Metoxicarbonilación de olefinas catalizada por compuestos de paladio (II) conteniendo ligandos fósforo-nitrógeno en medios bifásicos y de líquidos iónicos (**Tesis Doctoral**), Universidad de Chile, Chile.
- [46] D. Bradley, G. Williams, Michelle Lawton, *Drying of organic solvents: Quantitative evaluation of the efficiency of several desiccants*. *J. of Organic Chemistry*, **2010**, 75, 24, p.8351-8354.
- [47] M. P. Carroll, P. J. Guiry. *P,N ligands in asymmetric catalysis*, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, 43, 819-833.

[48] K. -J. Haack, S. Hashiguchi, A. Fujii, T. Ikariya, R. Noyori, *The Catalyst Precursor, Catalyst, and Intermediate in the RuII-Promoted Asymmetric Hydrogen Transfer between Alcohols and Ketones*. *Angewandte Chemie International Edition in English*, **1997**, 36, p.285–288.

[49] *2-aminopyridine*, National Library of Medicine [en linea]
<<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/2-Aminopyridine>>

[50] E. C. Weast, ed. *Handbook of chemistry and physics*, 57th Ed. (CRC Press, Cleaveland, 1976-1977), p. D-147.

[51] A. A. Shoukry, S. R. Al-Mhayawi, *Synthesis, characterization biological activity and equilibrium studies of cadmium(II) with 2,6-diaminopyridine and various bio-relevant ligands*, *European Journal of Chemistry*, **2013**, 260-267.

[52] *2-methylpyridine*, National Library of Medicine [en linea]
<<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/2-Methylpyridine>>

[53] A. Fujii, S. Hashiguchi, N. Uematsu, T. Ikariya, R. Noyori, *Ruthenium(II)-Catalyzed asymmetric transfer hydrogenation of ketones using formic acid-triethylamine mixture*, *J. American Chemical Society*, **1996**, 118, 10, p.2521-2522.

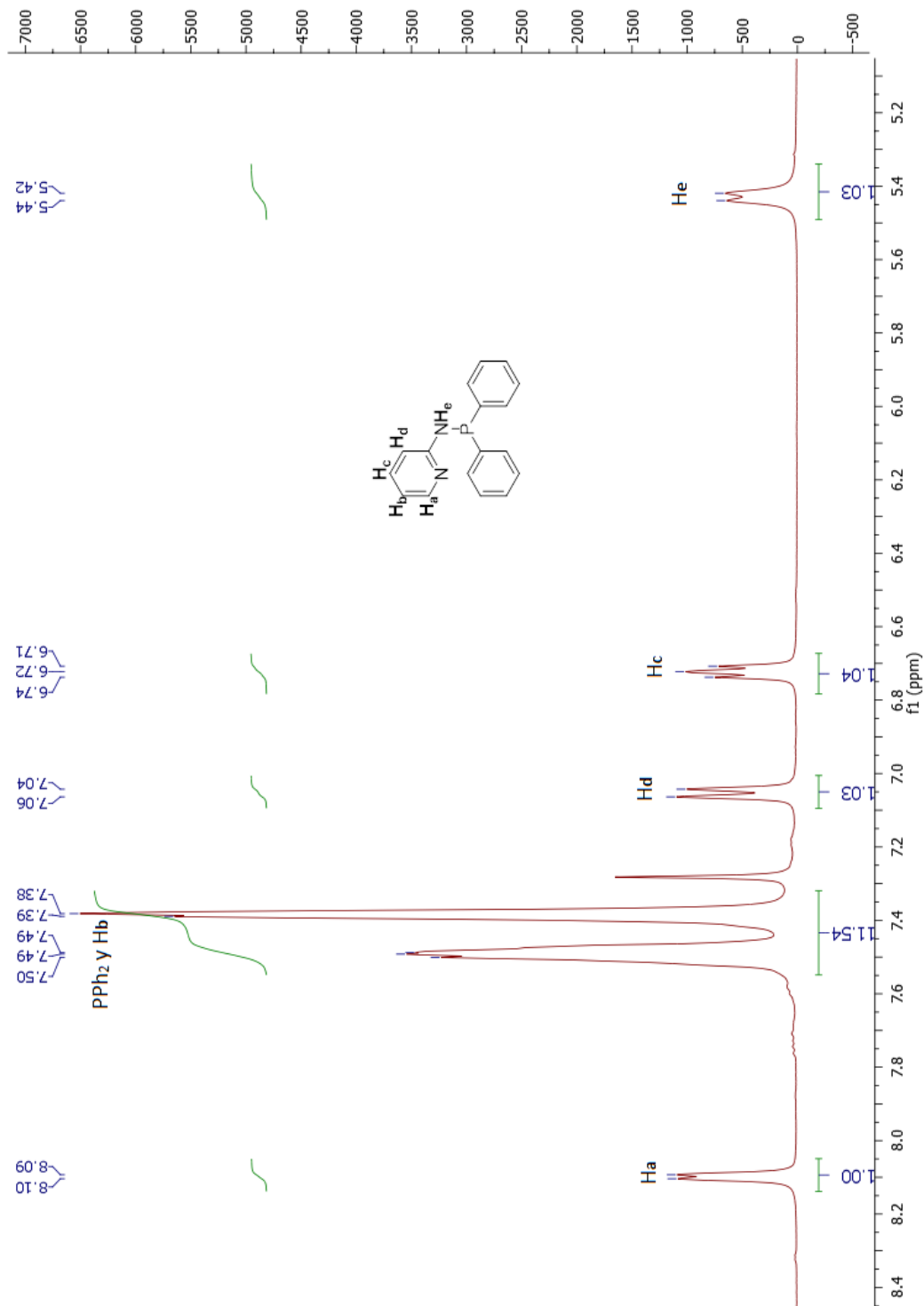
- [54] D. S. Matharu, D. J. Morris, G. J. Clarkson, M. Wills, *An outstanding catalyst for asymmetric transfer hydrogenation in aqueous solution and formic acid/triethylamine*, Chemical Communication, **2006**, p.3232-3234.
- [55] I. Kawasaki, K. Tsunoda, T. Tsuji, T. Yamaguchi, H. Shibuta, N. Ushida, M. Yamashita, S. Ohta, *A recyclable catalyst for asymmetric transfer hydrogenation with formic acid-triethylamine mixture in ionic liquid*, Chemical Communications, **2005**, p.2134-2136.
- [56] X. Zhou, X. Wu, B. Yang, J. Xiao, *Varying the ratio of formic acid to triethylamine impacts on asymmetric transfer hydrogenation of ketones*, J. of Molecular Catalysis A: Chemical, **2012**, 357, p.133-140.
- [57] B. Cheng, F. Li, Z. Huang, T. Lu, Y. Yuan, G. Yuan. *Integrated catalytic process to directly convert furfural to levulinate ester with high selectivity*. ChemSusChem, **2014**, 7, p.202-209.
- [58] B. Cheng, F. Li, Z. Huang, G. Yuan. *Tuning catalytic selectivity of liquid-phase hydrogenation of furfural via synergistic effects of supported bimetallic catalyst*. Applied Catalysis A: General. **2015**, 500, p.23-29
- [59] H. Rojas, J. J. Martínez, P. Reyes, *Kinetic behavior in the hydrogenation of furfural over Ir catalysts supported on TiO₂*, Dyna revista, **2010**.
- [60] Y. Nakagawa, K. Takada, M. Tamura, K. Tomishige, *Total hydrogenation of furfural and 5-hydroxymethylfurfural over supported Pd-Ir alloy catalyst*, ACS catalysis, **2014**, 4, 8, 2718-2726.

- [61] S. Campisi, D. Motta, I. Barlocco, R. Stones, T. W. Chamberlain, A. Chutia, N. Dimitratos, A. Villa, *Furfural adsorption and hydrogenation at the oxide-metal interface: evidence of the support influence on the selectivity of Iridium-based catalysts*, ChemCatChem, **2022**, 14, 6, e202101700.
- [62] P. Reyes, D. Salinas, C. Campos, M. Oportus, J. Murcia, H. Rojas, G. Borda, J. L. García Fierro, *Selective hydrogenation of furfural on Ir/TiO₂ catalysts*, Química Nova, **2010**, 33, 4, 777-780.
- [63] S. Michlik, R. Kempe, *New iridium catalyst for the efficient alkylation of anilines by alcohols under mild conditions*. Chem. Eur. J., **2010**, 16, 13193-13198.
- [64] A. Iturmendi, N. García, E. A. Jasser, J. Munárriz, P. J. Sanz Miguel, V. Polo, M. Iglesias, L. A. Oro, *N-Heterocyclic olefins as ancillary ligands in catalysis: a study of behaviour in transfer hydrogenation reactions*. Dalton Transactions, **2016**, 45, 12835-12845.
- [65] K. Letelier, S. Parra-Melipán, C. Negrete-Vergara, V. López, G. Valdebenito, V. Artigas, B. Aranda, A. Vega, S. A. Moya, P. Aguirre. *High activities of nickel(II) complexes containing phosphorus-nitrogen ligands in hydrogen transfer reaction of imines using formic acid as a renewable hydrogen source*, Molecular Catalysis, 2023, 546, 113262.

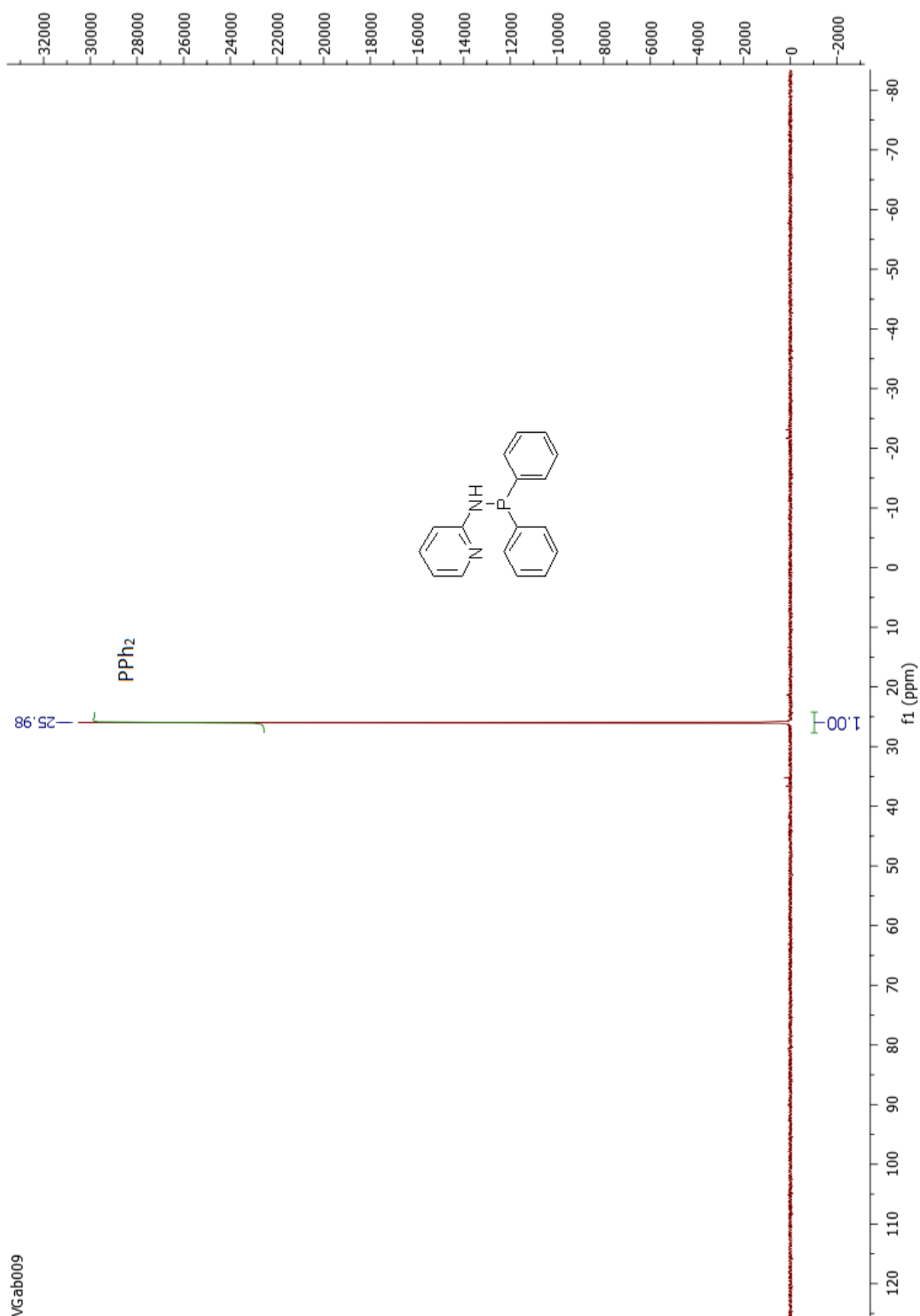
7. ANEXOS

7.1 Resonancia magnética nuclear de ligandos fósforo-nitrógeno

7.1.1 ^1H -RMN de N-(difenilfosfino)-2-aminopiridina (L1)

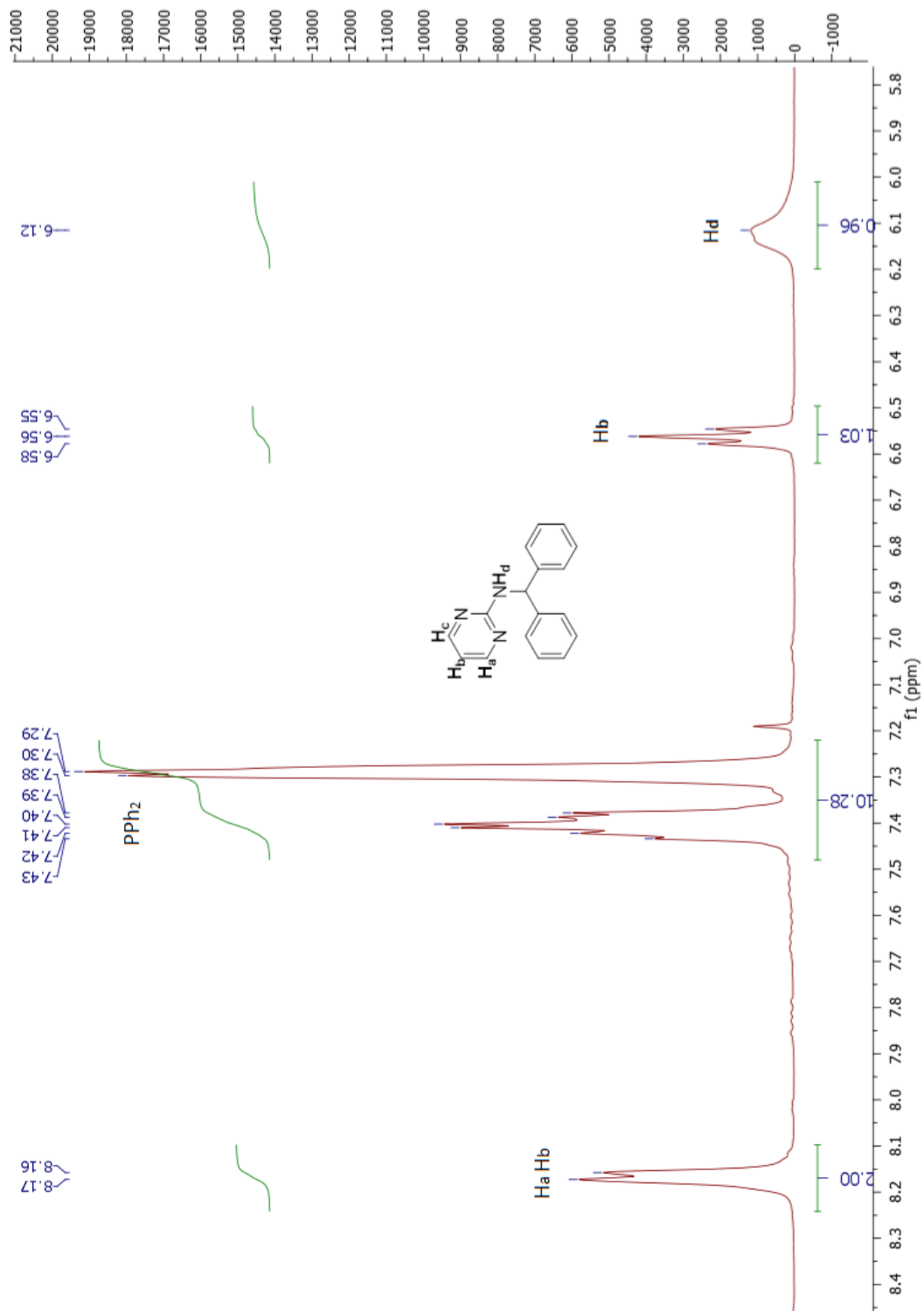


7.1.2 ^{31}P -RMN de N-(difenilfosfino)-2-amino-piridina (L1)

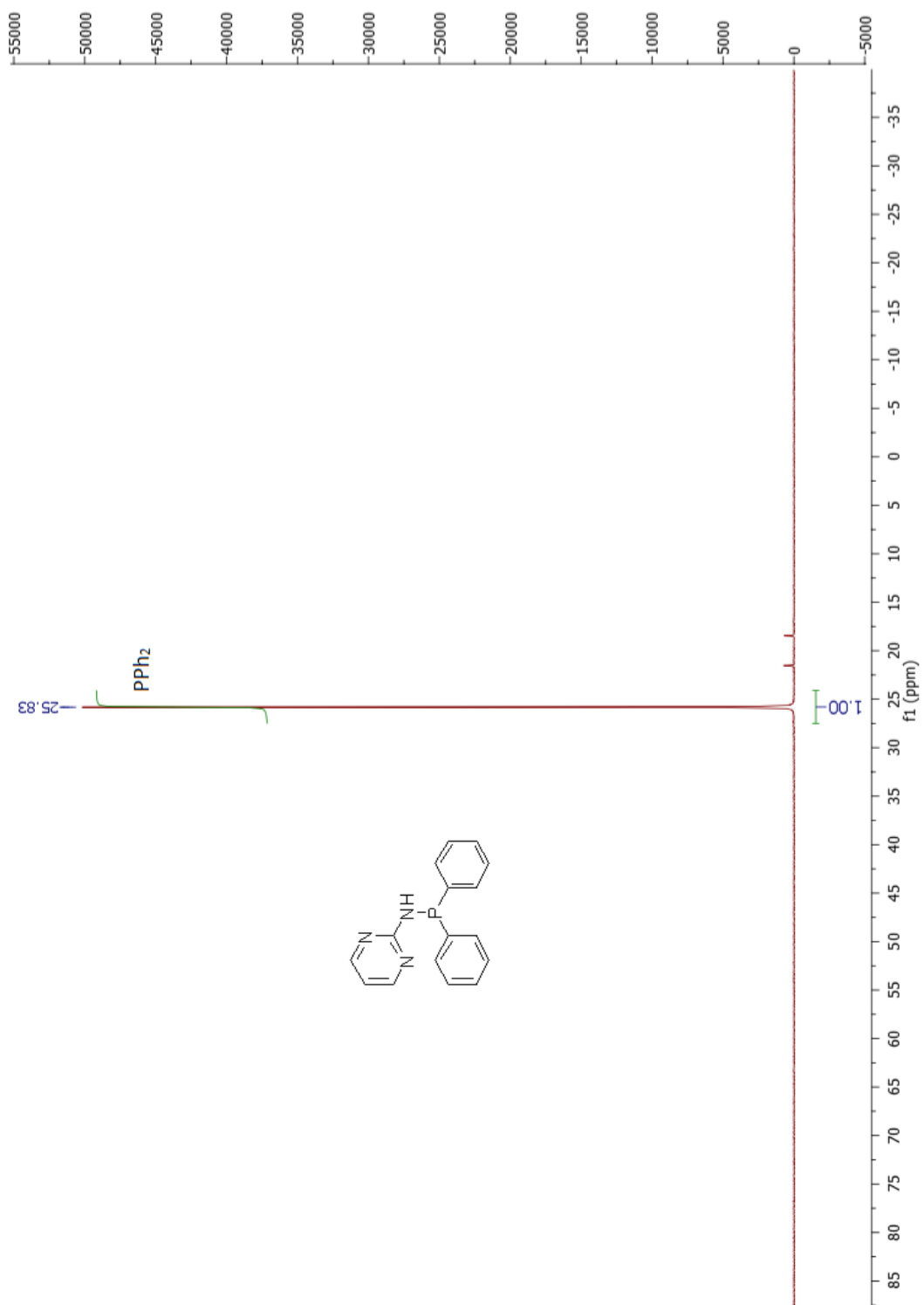


VGab009

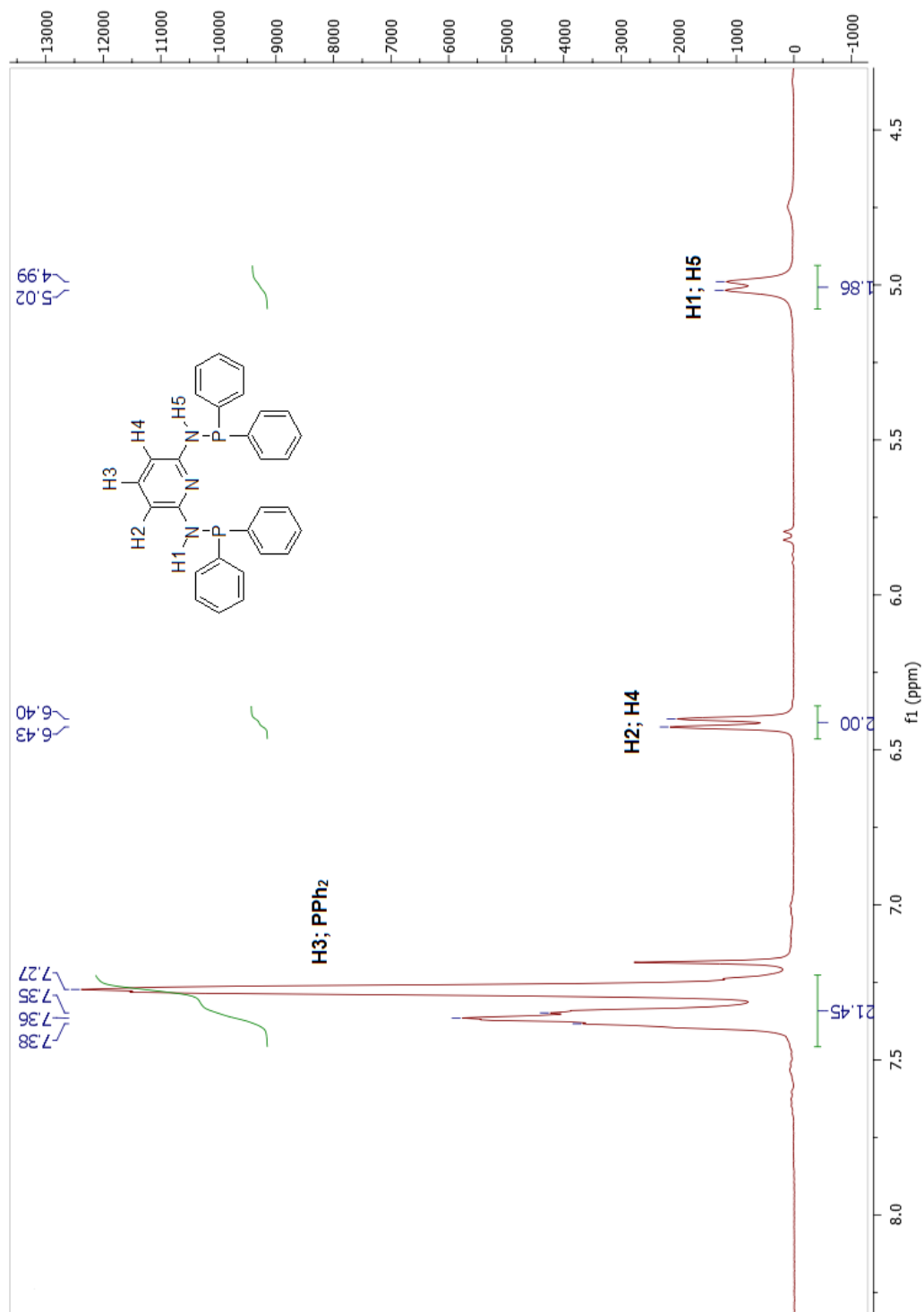
7.1.3 ^1H -RMN de N-(difenilfosfino)-2-amino-pirimidina (L2)



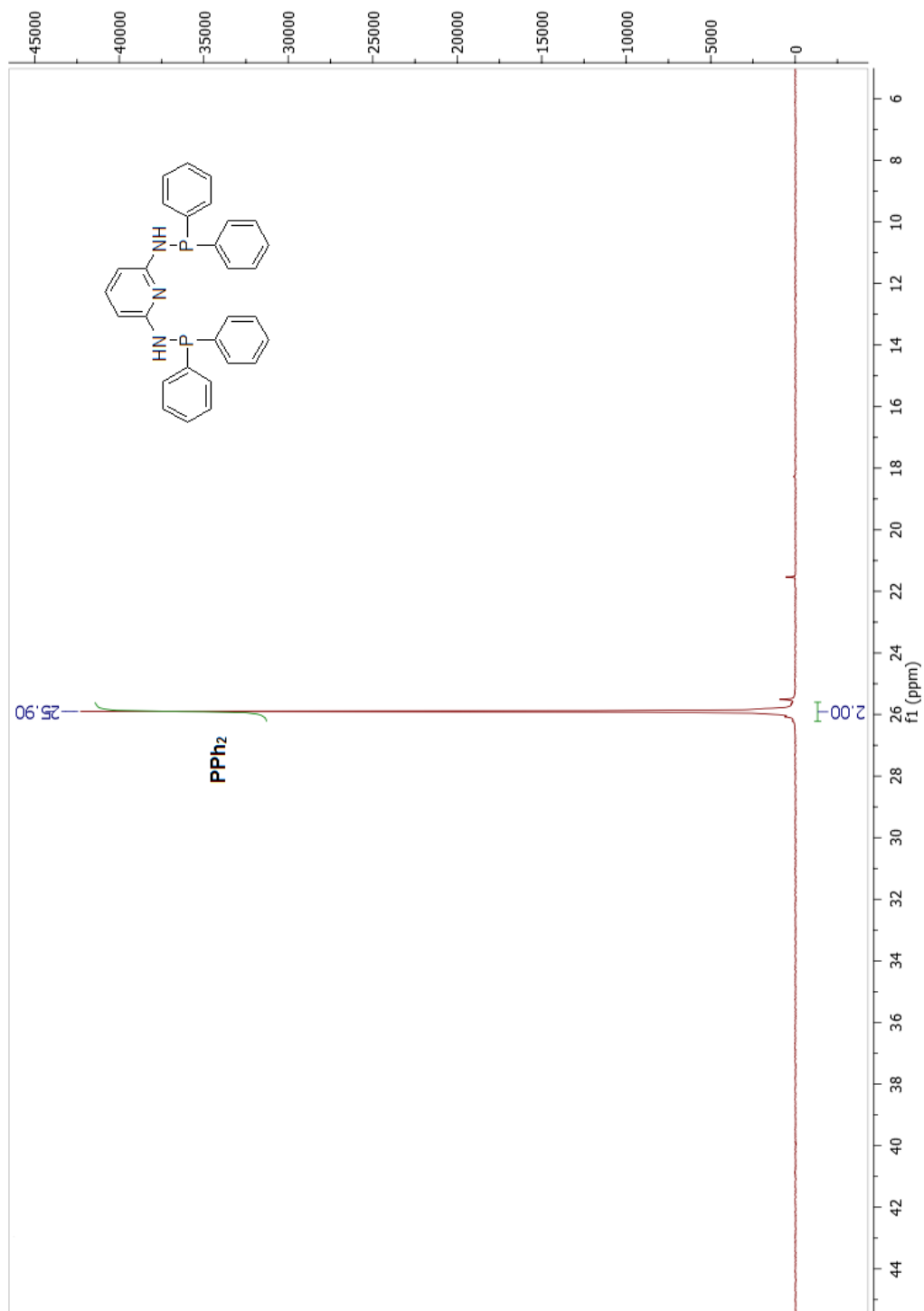
7.1.4 ^{31}P -RMN de N-(difenilfosino)-2-amino-pirimidina (L2)



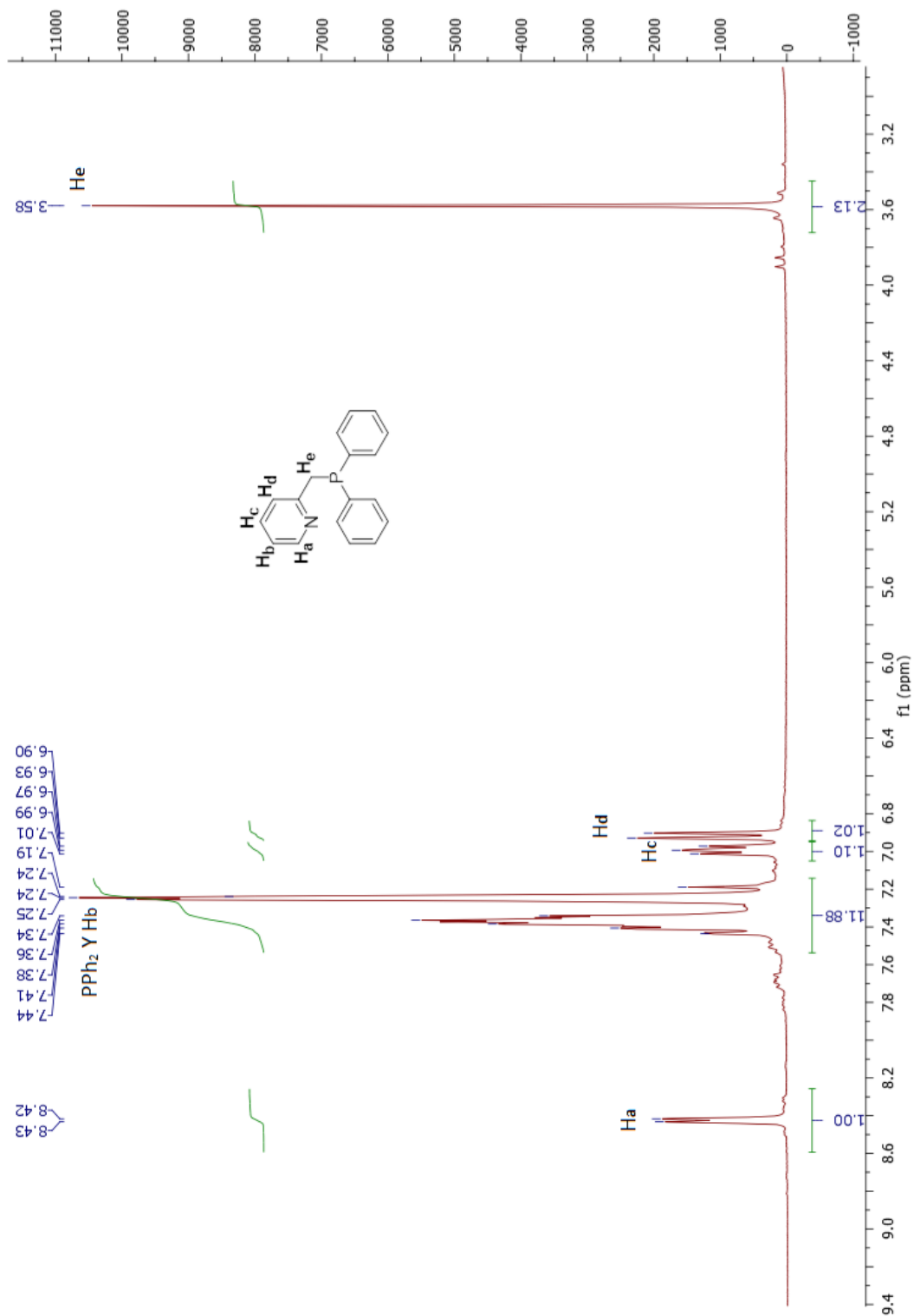
7.1.5 ^1H -RMN de N^2, N^6 -bis(difenilfosfino)-2,6-diamino-piridina (L3)



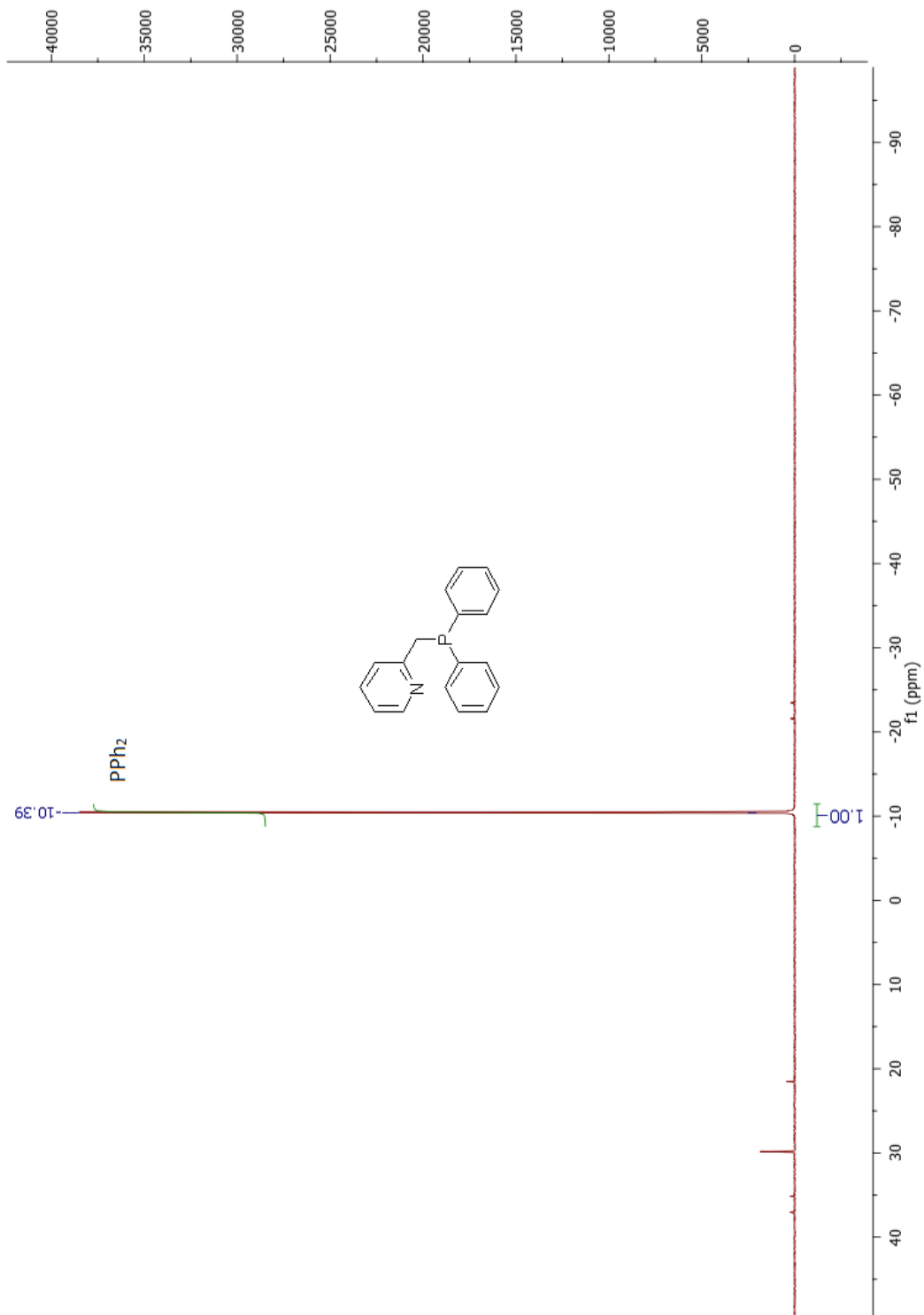
7.1.6 ^{31}P -RMN de N^2, N^6 -bis(difenilfosfino)-2,6-diamino-piridina (L3)



7.1.7 ^1H -RMN de 2-(difenilfosfino)metil-piridina (L4)

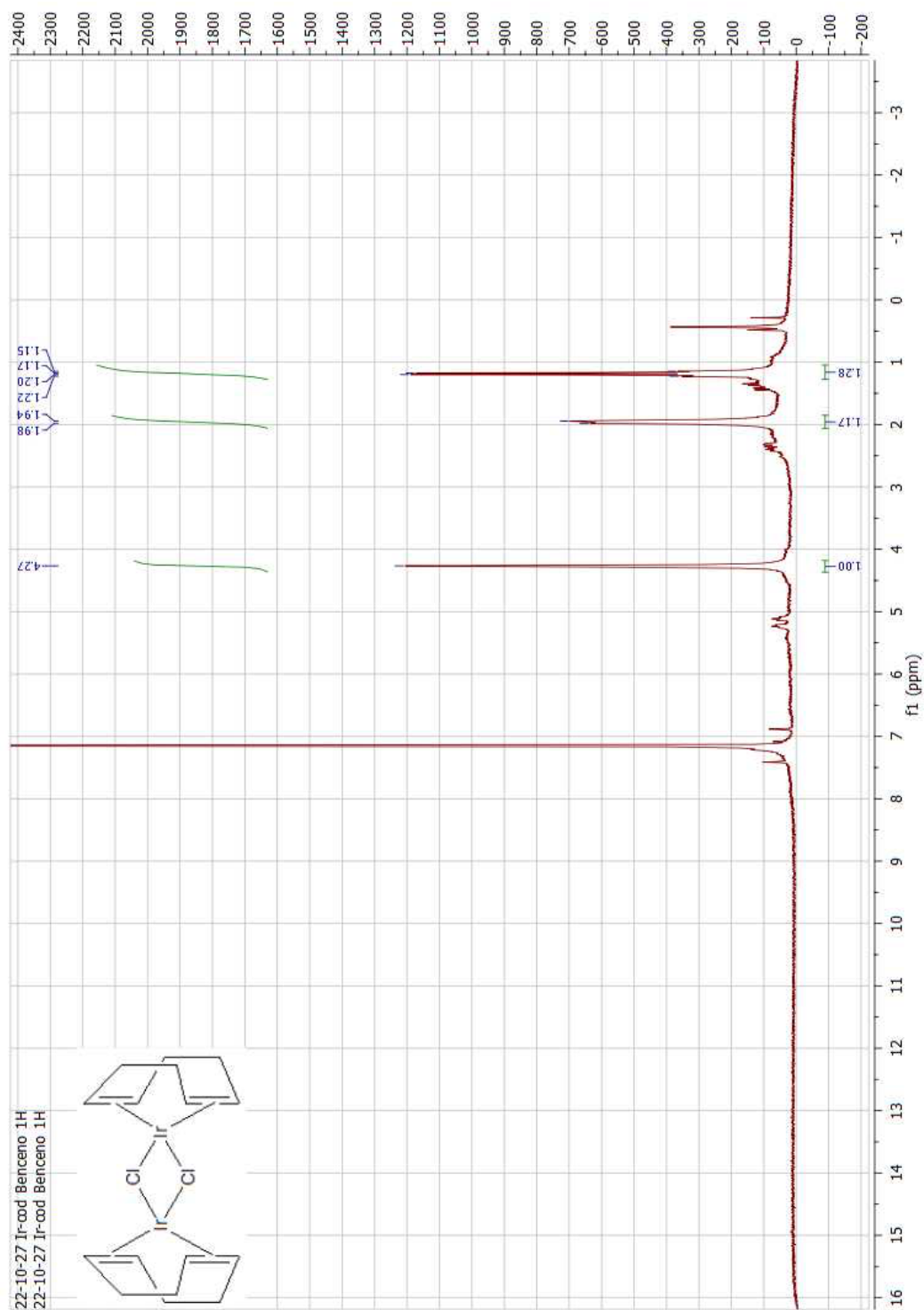


7.1.8 ^{31}P -RMN de 2-(difenilfosfino)metil-piridina (L4)

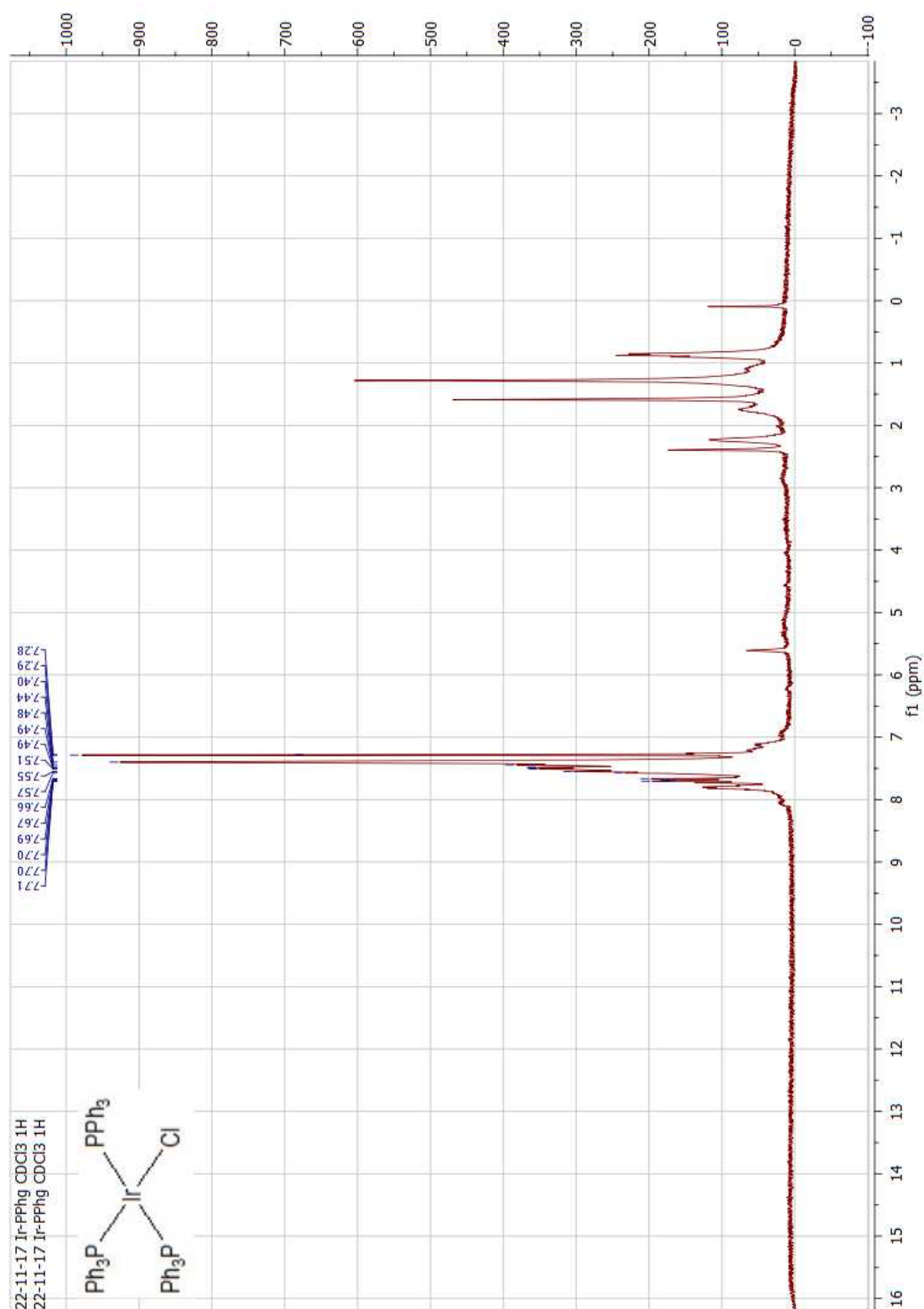


7.2 Resonancia magnética nuclear de complejos de iridio(I)

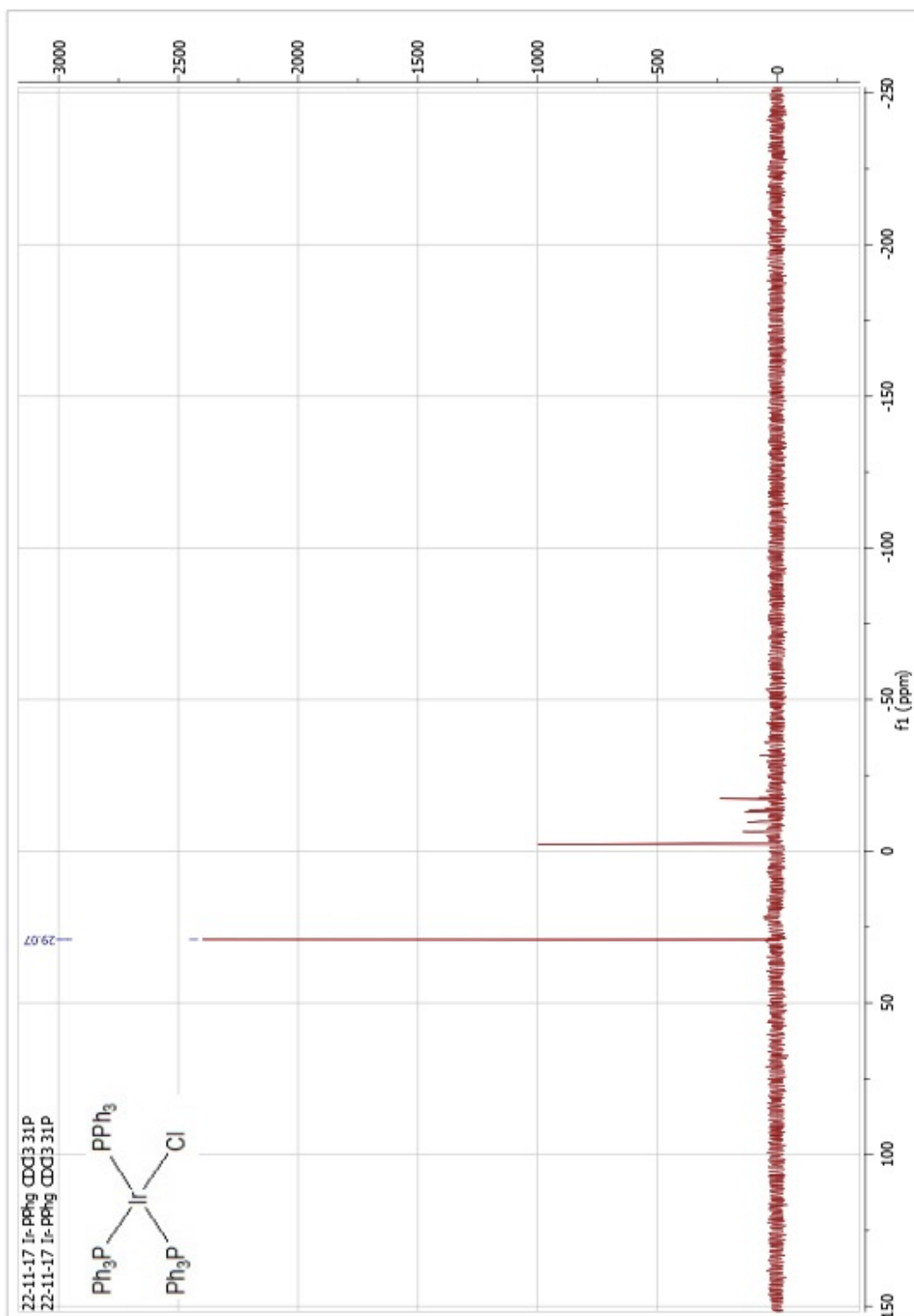
7.2.1 ¹H-RMN de dicloro-bis(1,5-ciclooctadien)-diiridio(I) (C1)



7.2.2 ^1H -RMN de cloro-tris(trifenilfosfino)-iridio(I) (C2)



7.2.3 ^{31}P -RMN de cloro-tris(trifenilfosfino)-iridio(I) (C2)



7.3 Análisis de cromatografía gaseosa acoplada a espectrómetro de masas (GC-MS)

Los análisis fueron desarrollados por el Centro de Estudios para el Desarrollo y Estudio de la Química (CEPEDEQ) en la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas de la Universidad de Chile. Estos análisis permitieron determinar los productos principales formados en la reacción de hidrogenación vía transferencia de hidrógeno de furfural (M/Z = 96), encontrándose furfural alcohol (M/Z = 98) y el formiato de furfurilo (M/Z = 126) presentados a continuación.

