



Universidad de Los Andes
Facultad de Ciencias
Departamento de Química
Laboratorio de Organometálicos

Trabajo Especial de Grado

***Estudios de la actividad catalítica en reacciones de hidrogenación para
sistemas homogéneos de sustratos insaturados, con complejos de Ru (II)***

Br. Maria Gabriela Paredes Gutierrez

Tutor: Dr. Joel Vielma

Co-tutor: Msc. Fernando Bellandi

Mérida, mayo de 2016

INDICE GENERAL

INDICE GENERAL	III
ÍNDICE DE TABLAS	VI
INDICE DE FIGURAS	VII
RESUMEN	1
INTRODUCCIÓN	2
CAPITULO I	4
1. Química de coordinación	4
1.1. Reacciones en química de coordinación	5
1.2. Sustitución de ligandos	6
1.3. Adición oxidativa y eliminación reductiva	6
1.4. Migración del hidruro o alquilo	7
1.5. La fosfina como ligando	7
2. Reseña Histórica sobre catálisis	10
2.1. Catálisis	12
2.2. Catalizador	12
2.3. Tipos de catálisis	12
2.3.1. Catálisis homogénea y Catálisis heterogénea	12
2.4. Aspectos energéticos	14
2.5. Ciclos catalíticos	15
2.6. Actividad	16
2.7. Tipos de selectividad	17
2.7.1. Catálisis homogénea con complejos de coordinación	18
3. Reseña histórica sobre reacciones de hidrogenación	20
3.1. Generalidades de la hidrogenación de alquenos	20

3.2.Reacciones de Hidrogenación	21
4.Métodos semiempíricos en compuestos organometálicos	23
5.Antecedentes.....	23
CAPITULO II.....	26
1.Hipótesis.....	26
2.Justificación.....	26
3.Objetivos	27
3.1.Objetivo General.....	27
3.2.Objetivos específicos.....	27
4.Metodología y plan de trabajo.....	27
4.1.1.Confirmación de las estructuras de los complejos.....	27
4.1.2.Reactivos	28
4.1.3.Estudio Catalítico.....	28
4.1.4.Cromatografía de gases.....	29
4.1.5.Estudios computacionales.....	32
Capitulo III.....	32
1. Análisis y discusión de resultados	32
1.1. Confirmación de la estructura de los complejos	32
2. Optimización de los parámetros de reacción en medio homogéneo para la hidrogenación del 1-hexeno empleando como catalizadores los complejos tricloro(nitrosil)bis[trifenilfosfina]rutenio(II) y bis[cloro(trisfenilfosfina)-rutenio](II).	35
2.1 Efecto del tiempo de reacción	35
2.2. Efecto de la temperatura	37
2.3. Efecto de la presión de hidrógeno.....	39
2.4. Efecto de la relación sustrato catalizador (S/C).....	42

2.5. Efecto del solvente.....	45
2.6. Efecto del exceso de ligando (C/L).....	46
2.7. Prueba de la gota de mercurio	49
2.8. Hidrogenación usando ciclohexeno con el catalizador tricloro(nitrosil)bis[trifenilfosfina]rutenio(II) ($\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$)	50
2.9. Hidrogenación usando ciclohexeno con el catalizador bis[clorotris(trifenilfosfina)]rutenio(II) ($\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_6$)	51
3.0. Actividad del catalizador tricloro(nitrosil)bis[trifenilfosfina]rutenio(II) para la hidrogenación del 1-hexeno en medio homogéneo.....	51
3.1. Actividad del catalizador bis[clorotris(trifenilfosfina)]rutenio(II) para la hidrogenación del 1-hexeno en medio homogéneo.....	52
4. Aproximación al ciclo catalítico propuesto para la hidrogenación del 1-hexeno, empleando como catalizador el complejo tricloro(nitrosil)bis[trifenilfosfina]rutenio(II).....	52
4.1. Semireacciones de los intermediarios formados en el ciclo catalítico propuesto con el método semi-empírico PM7	58
4.2. Perfil energético del ciclo propuesto en función de entalpías de formación de intermediarios	60
4.3. Mecanismo propuesto con base en cálculos computacionales para la hidrogenación del 1-hexeno, empleando como catalizador el complejo tricloro(nitrosil)bis[trifenilfosfina]rutenio(II).....	62
5. Conclusiones	65
6. Recomendaciones	66
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. Análisis comparativo de algunas características de la catálisis homogénea frente a la catálisis heterogénea.	13
Tabla 3.1. Señales correspondientes al espectro IR del complejo tricloro(nitrosil)bis[trifenilfosfina]rutenio(II)	33
Tabla 3.2. Señales correspondientes al espectro IR del complejo bis[clorotris(trifenilfosfina)]rutenio(II)	34
Tabla 3.3. Condiciones de reacción	35
Tabla 3.4. Efecto del tiempo en la hidrogenación de 1-hexeno con el catalizador tricloro(nitrosil)bis[trifenilfosfina]rutenio(II).	36
Tabla 3.5. Efecto del tiempo en la hidrogenación de 1-hexeno con el catalizador bis[clorotris(trifenilfosfina)]rutenio(II)	36
Tabla 3.6. Condiciones de reacción	37
Tabla 3.7. Efecto de la temperatura en la hidrogenación de 1-hexeno con el catalizador tricloro(nitrosil)bis[trifenilfosfina]rutenio(II).	38
Tabla 3.8. Efecto de la temperatura en la hidrogenación de 1-hexeno con el catalizador bis[clorotris(trifenilfosfina)]rutenio(II)	38
Tabla 3.9. Condiciones de reacción	40
Tabla 3.10. Efecto de la presión en la hidrogenación de 1-hexeno con el catalizador tricloro(nitrosil)bis[trifenilfosfina]rutenio(II)	40
Tabla 3.11. Quimioselectividad del catalizador bis[clorotris(trifenilfosfina)]rutenio(II) variando la presión.....	40
Tabla 3.12. Efecto de la presión en la hidrogenación de 1-hexeno con el catalizador bis[clorotris(trifenilfosfina)]rutenio(II)	41
Tabla 3.13. Condiciones de reacción	43
Tabla 3.14. . Efecto de la relación sustrato catalizador en la hidrogenación de 1-hexeno con el catalizador tricloro(nitrosil)bis[trifenilfosfina]rutenio(II)	43
Tabla 3.15. Efecto de la relación sustrato catalizador en la hidrogenación de 1-hexeno con el catalizador bis[clorotris(trifenilfosfina)]rutenio(II)	43
Tabla 3.16. Quimioselectividad del catalizador bis[clorotris(trifenilfosfina)]rutenio(II) variando la relación sustrato catalizador	44

Tabla 3.17. Condiciones de reacción	45
Tabla 3.18. Condiciones de reacción	47
Tabla 3.19. Quimioselectividad del catalizador tricloro(nitrosil)bis[trifenilfosfina]rutenio(II) variando el exceso de ligando trifenilfosfina.....	47
Tabla 3.20. Efecto del exceso de ligando trifenilfosfina para la hidrogenación del 1- hexeno con el catalizador tricloro(nitrosil)bis[trifenilfosfina]rutenio(II)	47
Tabla 3.21. Quimioselectividad del catalizador bis[clorotris(trifenilfosfina)]rutenio(II)) variando el exceso de ligando trifenilfosfina	48
Tabla 3.22. Efecto del exceso de ligando trifenilfosfina para la hidrogenación del 1- hexeno con el catalizador bis[clorotris(trifenilfosfina)]rutenio(II)	48
Tabla 3.23. Condiciones de reacción	50
Tabla 3.24. Prueba de la gota de mercurio para el complejo tricloro(nitrosil)bis[trifenilfosfina]rutenio(II) y bis[clorotris(trifenilfosfina)]rutenio(II))	50
Tabla 3.25. Hidrogenación del ciclohexeno usando el catalizador bis[clorotris(trifenilfosfina)]rutenio(II)	51
Tabla 3.26. Actividad del catalizador tricloro(nitrosil)bis[trifenilfosfina]rutenio(II) ..	52
Tabla 3.27. Actividad del catalizador bis[cloro(tris(trifenilfosfina))]rutenio(II)	52

INDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Estructura molecular de los complejos de Ru(II)	3
Figura 1.2. Ubicación del Rutenio en la tabla periódica.....	5
Figura 1.3. Reacción de sustitución	6
Figura 1.4. Reacción de Adición Oxidativa y Eliminación Reductiva.	7
Figura 1.5. Reacción de migración del hidruro.	7
Figura 1.6. Enlace entre un metal y la fosfina como ligando.....	8
Figura 1.7. Cono angular presente en el enlace M-PR ₃	9
Figura 1.8. (a) tricloro(nitrosil)bis(trifenilfosfina)rutenio(II); (b) bis[clorotris(trifenilfosfina)rutenio](II); (c) Ligando trifenilfosfina.	10
Figura 1.9. Energía libre de Gibbs en función de la coordenada de reacción.	14
Figura 1.10. Ciclo catalítico.	16

Figura 1.11. Reacción de Hidrogenación Quimioselectiva.	18
Figura 1.12. Reacción de Hidroformilación Regioselectiva.....	18
Figura 1.13. Reacción para la obtención del Levofloxacino.....	19
Figura 1.14. Reacción para la obtención de Mentol.	19
Figura 1.15. Reacción de hidrogenación de 1-hexeno	21
Figura 1.16. Ciclo catalítico para la hidrogenación de alquenos terminales mediante el catalizador de Wilkinson.	22
Figura 2.1. Esquema de un cromatógrafo de gases	31
Figura 2.2. Cromatograma de una muestra de reacción de hidrogenación	31
Figura 3.1. Espectro infrarrojo del complejo triclora(nitrosil)bis[trifenilfosfina]rutenio(II)	33
Figura 3.2. Espectro infrarrojo del complejo bis[cloro(tris(trifenilfosfina))]rutenio(II)	34
Figura 3.3. Efecto del tiempo en la hidrogenación de 1-hexeno con el catalizador triclora(nitrosil)bis[trifenilfosfina]rutenio(II).	36
Figura 3.4. Efecto del tiempo en la hidrogenación de 1-hexeno con el catalizador bis[cloro(tris(trifenilfosfina))]rutenio(II)	36
Figura 3.5. Efecto de la temperatura en la hidrogenación de 1-hexeno con el catalizador triclora(nitrosil)bis[trifenilfosfina]rutenio(II).	38
Figura 3.6. Efecto de la temperatura en la hidrogenación de 1-hexeno con el catalizador bis[cloro(tris(trifenilfosfina))]rutenio(II)	38
Figura 3.7. Efecto de la presión en la hidrogenación de 1-hexeno con el catalizador triclora(nitrosil)bis[trifenilfosfina]rutenio(II)	41
Figura 3.8. Efecto de la presión en la hidrogenación de 1-hexeno con el catalizador bis[cloro(tris(trifenilfosfina))]rutenio(II)	41
Figura 3.9. Efecto de la presión en la hidrogenación de 1-hexeno con el catalizador bis[cloro(tris(trifenilfosfina)rutenio](II)	42
Figura 3.10. Efecto de la relación sustrato catalizador en la hidrogenación de 1- hexeno con el catalizador triclora(nitrosil)bis[trifenilfosfina]rutenio(II).	44
Figura 3.11. Efecto de la relación sustrato catalizador en la hidrogenación de 1- hexeno con el catalizador bis[cloro(tris(trifenilfosfina))]rutenio(II)	44

Figura 3.12. Efecto de la relación sustrato catalizador en la hidrogenación de 1-hexeno con el catalizador bis[clorotris(trifenilfosfina)]rutenio(II)	44
Figura 3.13. Efecto del exceso de ligando trifenilfosfina para la hidrogenación del 1-hexeno con el catalizador tricloro(nitrosil)bis[trifenilfosfina]rutenio(II)	48
Figura 3.14. Efecto del exceso de ligando trifenilfosfina para la hidrogenación del 1-hexeno con el catalizador tricloro(nitrosil)bis[trifenilfosfina]rutenio(II)	48
Figura 3.15. Efecto del exceso de ligando trifenilfosfina para la hidrogenación del 1-hexeno con el catalizador bis[clorotris(trifenilfosfina)]rutenio(II)	49
Figura 3.16. Efecto del exceso de ligando trifenilfosfina para la hidrogenación del 1-hexeno con el catalizador bis[clorotris(trifenilfosfina)]rutenio(II)	49
Figura 3.17. Reacción de isomerización del 1-hexeno.	49
Figura 4. 1. Propuesta de ciclo catalítico para la hidrogenación del 1-hexeno empleando como catalizador el complejo tricloro(nitrosil)bis[trifenilfosfina]rutenio(II)	53
Figura 4.2. Estructura de mínima energía para el precursor catalítico mer-tricloro(nitrosil)bis[trifenilfosfina]rutenio(II)	54
Figura 4.3. Estructura de mínima energía para el catalizador mer-tricloro(nitrosil)[trifenilfosfina]rutenio(II)	54
Figura 4.4. Estructura de mínima energía para el complejo coordinativamente insaturado tricloro(nitrosil)rutenio(II)	55
Figura 4.5. Estructura de mínima energía para el complejo triclorodihidruro(nitrosil)rutenio(IV)	55
Figura 4.6. Estructura de mínima energía para el complejo triclorodihidruorutenio(III)	55
Figura 4.7. Estructura de mínima energía para el complejo triclorodihidruro(2-hexeno)rutenio(V)	56
Figura 4.8. Estructura de mínima energía para el complejo triclorohidruotriphenilfosfina(σ -alquilo)rutenio(IV)	56
Figura 4.9. Estructura de mínima energía para el complejo tricloro(trifenilfosfina)rutenio(III)	57
Figura 4.10. Estructura de mínima energía para el 1-hexeno	57

Figura 4.11. Estructura de mínima energía para el hexano	57
Figura 4.12. Estructura de mínima energía para el ligando trifenilfosfina	58
Figura 4.13. Estructura de mínima energía para el ligando nitrosilo	58
Figura 4.14. Perfil energético del ciclo propuesto	61
Figura 4.15. Ciclo propuesto para la hidrogenación del 1-hexeno empleando como catalizador el complejo tricloro(nitrosil)bis[trifenilfosfina]rutenio(II)	64

www.bdigital.ula.ve

RESUMEN

En este trabajo de investigación se confirmaron las estructuras de los complejos tricloro(nitrosil)bis[trifenilfosfina]rutenio(II) [I] y bis[clorotris(trifenilfosfina)rutenio](II) [II] mediante espectroscopia infrarroja, los cuales fueron sintetizados previamente en el Laboratorio de Organometálicos. Una vez confirmada la estructura se optimizó la actividad catalítica de los complejos de Ru(II) para la hidrogenación del 1-hexeno y ciclohexeno en medio homogéneo, estudiando las variables: tiempo, temperatura, presión, relación sustrato/catalizador, efecto del solvente y exceso de ligando; donde se obtuvo como resultado que ambos catalizadores presentan buena actividad y selectividad; TON 592 y TOF 394,5 h⁻¹ para [I] y TON 1896,6 y TOF 7586,7 h⁻¹ para [II]. Así mismo, se determinó que a bajas presiones de H₂ el catalizador [II] genera isómeros *cis* y *trans*-2-hexeno.

Para la separación y cuantificación de los productos de reacción se utilizó la técnica de cromatografía de gases. Por último, se propuso un ciclo catalítico para la hidrogenación del 1-hexeno basado en cálculos de propiedades termodinámicas (entalpías de formación) con los métodos semiempíricos PM6 y PM7 para el complejo [I], encontrándose que ambos métodos discrepan considerablemente. El calor de formación total del ciclo es menor a cero y, puesto que la energía libre de Gibbs se define como $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, el hecho de que el ciclo sea exotérmico garantiza que el proceso sea espontáneo. Experimentalmente este resultado coincide con el hecho de que en condiciones suaves es posible observar conversión.

INTRODUCCIÓN

La hidrogenación, es un tipo de reacción química en la cual se agregan átomos de hidrógeno a un sustrato insaturado generando un compuesto con un orden de enlace menor. Desde su descubrimiento, la hidrogenación catalítica ha sido una de las reacciones más estudiadas, debido a su importancia en la comprensión de los mecanismos con los que actúan los metales de transición, lo cual le ha brindado grandes aplicaciones en la industria farmacéutica, agroquímica, de textiles, entre otras; puesto que tienen la posibilidad de obtener sustancias atractivas para estas áreas a través de dicho proceso. Dentro de los catalizadores más importantes utilizados en reacciones de hidrogenación catalítica podemos nombrar el catalizador de Wilkinson [$\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$], el cual fue descubierto en el año 1965 y desde entonces ha sido utilizado en hidrogenación de olefinas^[1].

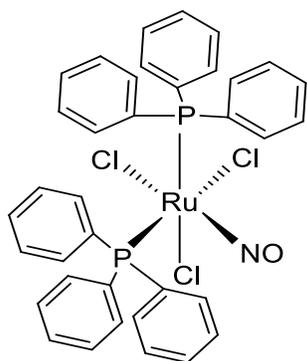
Las reacciones de hidrogenación son termodinámicamente favorables, sin embargo, la velocidad de la reacción en condiciones ordinarias y en ausencia de un catalizador es baja^[2]. Por lo tanto, se hace necesario acelerar este tipo de reacciones mediante una sustancia llamada catalizador, la cual no se modifica en el transcurso de la reacción. El catalizador es una sustancia que aumenta la velocidad de una reacción pero no sufre ningún cambio químico neto al final de la reacción. Debido a esta propiedad, estos son muy importantes en la industria química, donde su uso puede aumentar la eficiencia de un proceso químico o disminuir el costo en la obtención de los productos, con la ventaja adicional de que una vez terminado el proceso de reacción el catalizador se recupera y puede volver a utilizarse.

En este sentido, la catálisis se convierte en un proceso de gran importancia a nivel industrial, se estima que el 90% de todos los productos químicos producidos comercialmente involucran catalizadores en alguna etapa del proceso de su fabricación, un ejemplo de ello es el refinado de petróleo, ya que hace uso de la catálisis para la alquilación y craqueo catalítico (rotura de hidrocarburos de cadena larga en trozos más pequeños). Otra de las aplicaciones más usadas está en la

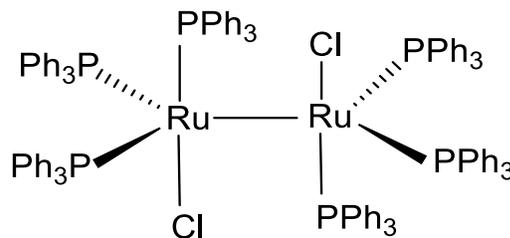
industria alimenticia, en la cual se hidrogenan las grasas, empleando níquel como catalizador para la obtención de la margarina [3].

Las reacciones catalíticas las podemos clasificar en dos grandes grupos de acuerdo al lugar en donde se lleve a cabo el proceso, de manera tradicional se denominan catálisis homogénea y catálisis heterogénea. La importancia de la hidrogenación catalítica en sistemas homogéneos se fundamenta en alta actividad y selectividad, además del uso de condiciones suaves de reacción como son: baja presión y bajas temperaturas^[4]. Por otro lado, es importante resaltar la tendencia que existe actualmente en la búsqueda de nuevas tecnologías derivadas del desarrollo de nuevos y mejores catalizadores organometálicos, con los cuales se logra aumentar la actividad y la selectividad durante el proceso de la catálisis.

En vista de todo lo antes expuesto, en el presente trabajo de investigación se estudió la actividad catalítica de los complejos tricloronitrosilbis(trifenilfosfina)rutenio(II) y bis[cloro(tris(trifenilfosfina)rutenio(II))]^[5] (figura 1.1) en reacciones de hidrogenación en fase homogénea de los sustratos insaturados 1-hexeno y ciclohexeno.



(a) tricloronitrosilbis(trifenilfosfina)rutenio(II).



(b) bis[clorotris(trifenilfosfina)]rutenio(II).

Figura 1.1. Estructura molecular de los complejos de Ru(II)

CAPITULO I

1. Química de coordinación

La química de coordinación nació con los estudios de Jorgensen y Werner en 1866 en los que se demostró que moléculas neutras formaban enlaces directamente con el metal, aunque no sería hasta años después cuando G. N. Lewis y Sidwick en base a estudios anteriores, proponen que el enlace metal–ligando se forma por donación de un par electrónico libre del ligando a un metal con orbitales desocupados. Por esta razón, el interés especial en los metales de transición está relacionado con la capacidad que tienen estos en formar enlaces con sus orbitales *d* externos que se encuentran parcialmente desocupados. Esta característica les confiere distintas propiedades, tales como, el color, debido a un número variable de electrones no apareados en la capa *d*, la facilidad para formar enlaces covalentes, formar compuestos con diferentes estados de oxidación a diferencia de los otros elementos del sistema periódico y diferentes propiedades magnéticas^[6].

Los compuestos de coordinación, también conocidos como complejos de metales de transición, se tratan de moléculas que contienen un átomo o ion central que es un metal de transición, y que está rodeado por un grupo de iones, átomos o moléculas denominadas ligandos o ligantes^[7]. En este sentido los ligandos son iones o moléculas capaces de donar un par de electrones para formar un enlace con el centro metálico y estos se pueden clasificar según el número de átomos donadores unidos al centro metálico, como: ligandos monodentados “con un solo diente”, por ejemplo el amoníaco, agua o halogenuros. En todos los casos anteriores donan un par de electrones al átomo central ocupando un solo sitio de coordinación. Ligandos bidentados, que son iones o moléculas que ocupan dos sitios de enlace como los prolíandos etilendiamina o el ion oxalato O_2CCO_2^- . Ligandos polidentados, estos son ligandos más complejos que se unen a través de tres, cuatro, cinco y hasta seis átomos donadores; este tipo de especies se denominan ligandos tridentados, tetradentados, pentadentados y hexadentados, respectivamente. Todos los

ligandos que forman más de una unión con un centro metálico se denominan ligandos quelantes (del griego chelas, que significa garra o pinza)^[8].

La importancia de los estudios de los metales de transición aumenta con las propiedades que les otorga la química de coordinación. Por ejemplo, metales del grupo 8 de la tabla periódica (Fe, Ru, Os) pueden formar complejos con moléculas neutras como las fosfinas sustituidas que poseen la facultad de disociarse en el complejo, generando un sitio vacante en la esfera de coordinación del metal, y de esta manera actuar como catalizadores en diferentes procesos como la hidrogenación y la hidroformilación^[9]. En particular, el rutenio es un elemento químico del bloque *d* que se encuentra en el grupo 8 de la tabla periódica, de número atómico 44 y con masa molecular de 101,072 g/mol, cuyos estados de oxidación más comunes son +2, +3 y +4. Como se observa en la figura 1.2 su símbolo químico es Ru y fue descubierto por Karl Ernst Claus en 1844, observando que el óxido de platino contenía un nuevo metal. El rutenio, es un metal de transición poco abundante del grupo del platino, se encuentra normalmente en minas de platino y se emplea como catalizador en diferentes procesos a nivel industrial^[10].



Figura 1.2. Ubicación del Rutenio en la tabla periódica.

1.1. Reacciones en química de coordinación

El hecho que la mayoría de los compuestos de coordinación puedan reaccionar de diferentes maneras, a través de diversos mecanismos explica su frecuente uso en catálisis.

Durante el proceso catalítico pueden llevarse a cabo diferentes reacciones dentro de las que podemos mencionar:

1.2. Sustitución de ligandos

Para dar lugar a una especie catalíticamente activa, cualquier complejo soluble debe ser capaz de generar vacantes coordinativas que hagan posible la coordinación y posterior activación de los reactivos. Una vacante en la esfera de coordinación de un metal implica, por un lado, la existencia de un orbital vacío para la formación de un enlace con la molécula de reactivo y, por otro lado la disponibilidad de un espacio suficiente para alojar a esta molécula. Un complejo que presenta una o varias vacantes coordinativas se dice que es coordinativamente insaturado. Por ejemplo, en la figura 1.3 se observa la reacción de sustitución de dos ligandos carbonilos (CO) por una molécula de 1,3-butadieno, generando un nuevo complejo.

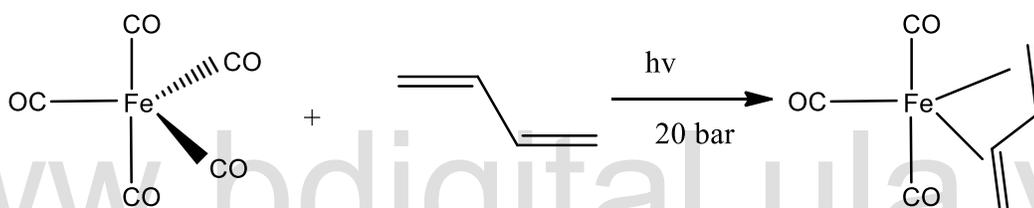


Figura 1.3. Reacción de sustitución

1.3. Adición oxidativa y eliminación reductiva

La adición oxidativa ocurre cuando una molécula X-Y reacciona con un complejo $[ML_n]$, produciéndose la ruptura del enlace X-Y dando lugar a la formación de nuevos enlaces M-X y M-Y. Dicha adición origina un aumento del número de coordinación del átomo metálico en 2 y a su vez un aumento del estado de oxidación del metal en 2. Por otra parte, la eliminación reductiva es el proceso inverso a la adición oxidativa. Ocurre la formación de un enlace X-Y y la disociación de los enlaces en M-X y M-Y en la esfera de coordinación del complejo, como se observa en la figura 1.4.

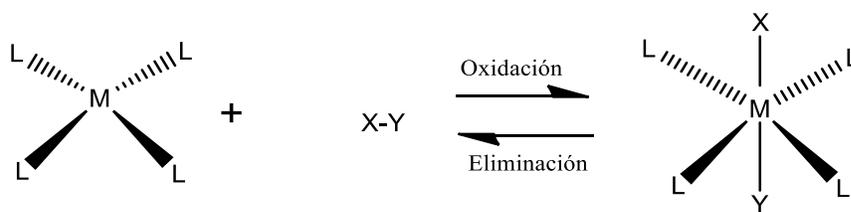


Figura 1.4. Reacción de Adición Oxidativa y Eliminación Reductiva.

1.4. Migración del hidruro o alquilo

Las reacciones de inserción migratoria, resultan de la migración de especies como un hidruro o un grupo alquilo a un ligando adyacente enlazado al centro metálico, con el cual forma un enlace como se observa en la figura 1.5.

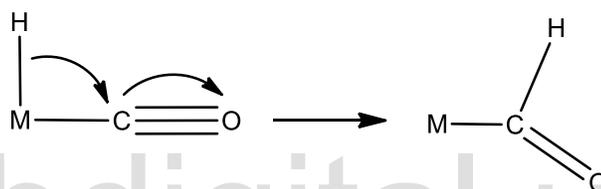


Figura 1.5. Reacción de migración del hidruro.

Por otro lado, es importante destacar que en las reacciones de hidrogenación se dan reacciones de competencia como la isomerización de los sustratos a hidrogenar; por ejemplo en el caso particular de la hidrogenación del 1-hexeno se obtiene como producto de isomerización el *cis* y el *trans*-2-hexeno [11].

1.5. La fosfina como ligando

La efectividad de los ligandos organofosforados como la trifenilfosfina en procesos de hidrogenación de alquenos fue demostrada por el catalizador de Wilkinson. Dado que el fósforo se encuentra en el mismo grupo del nitrógeno (grupo 15 de la tabla periódica), estos elementos poseen propiedades similares. Así como el nitrógeno de las aminas, el fósforo de las fosfinas posee un par de electrones no compartidos que le proporcionan basicidad. De esta manera, los ligandos

fosfinados, tienen la capacidad de unirse al metal mediante el par de electrones libres del átomo de fósforo como se observa en la figura 1.6.

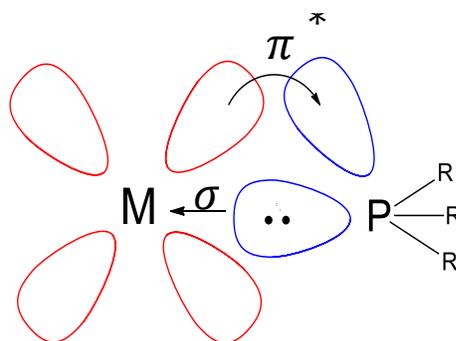


Figura 1.6. Enlace entre un metal y la fosfina como ligando.

Las fosfinas son ligandos que pueden comportarse como ácidos π , capaces de aceptar electrones por parte del metal en sus orbitales π antienlazantes, estos son estudiados frecuentemente puesto que logran formar complejos con propiedades similares a los complejos con ligandos carbonilo (CO). En los ligandos trifenilfosfina donde los grupos R son fenilos, el átomo de carbono (en P-C₆H₅) es menos electronegativo que cualquiera de los halógenos, hecho que favorece la menor posibilidad de que el fósforo acepte carga negativa. De esta manera, el par de electrones libres de la trifenilfosfina puede ser donado fácilmente al núcleo del metal debido al carácter π ácido de los fenilos^[12].

El parámetro utilizado para cuantificar el impedimento estérico de diferentes ligandos fosfinados, es el ángulo cónico de Tolman. Dicho ángulo se define como el ángulo del vértice de un cono cilíndrico centrado a 2.28 Å del centro de un átomo de fósforo y que es tangente al radio de Van der Waals de los átomos más externos del sustituyente. En caso de que el sustituyente pueda tener múltiples disposiciones espaciales se coloca de manera que forme el cono de menor tamaño^[13].

Por otra parte Tolman expresa que fosfinas con ángulos cónicos menores son mejores ligandos, pero se ha encontrado que incrementando este ángulo (figura 1.7) con grupos voluminosos, se favorece los bajos números de coordinación, la formación de menos isómeros y un aumento en la velocidad en reacciones de

disociación. De esta manera, la estereoquímica en este tipo de ligandos juega un factor primordial en las reacciones catalíticas selectivas como la hidrogenación e hidroformilación, llevadas a cabo por complejos fosfinados^[14, 15, 16].

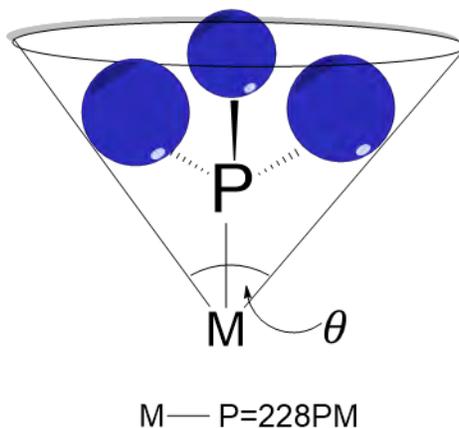
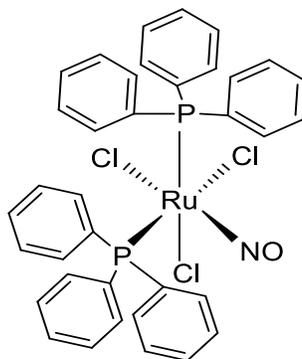
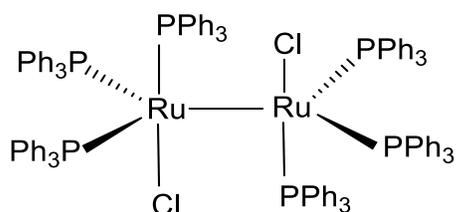


Figura 1.7. Cono angular presente en el enlace M-PR₃.

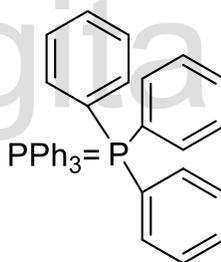
En la química de los compuestos organometálicos, el estudio de complejos de rutenio con fosfinas terciarias se ha convertido en un nuevo campo para la investigación en procesos catalíticos^[17]. Es por ello el interés de estudiar la actividad catalítica en los complejos tricloro(nitrosil)bis(trifenilfosfina)rutenio(II) y cloruro de bis[clorotris(trifenilfosfina)rutenio](II). Como se observa en la figura 1.8, estos complejos contienen ligandos fosfinados y cloruros en su esfera de coordinación, los cuales promueven un efecto *trans*-. El efecto *trans*- proporciona un aumento en la velocidad de sustitución de una fosfina frente a otros ligandos que se encuentren en posición *trans*- respecto al grupo a sustituir. El efecto neto se observa debido a la disminución de la fuerza de dicho enlace por efecto atractor de grupos electronegativos. Y además por su voluminoso tamaño el metal es incapaz de coordinar un gran número de fosfinas, hecho que proporciona la formación de complejos disociables que liberan con facilidad sitios del metal permitiendo la formación y estabilización de hidruros en reacciones de hidrogenación^[18].



(a) tricloronitrosilbis(trifenilfosfina)rutenio(II).



(b) bis[clorotris(trifenilfosfina)]rutenio(II).



(c) Ligando trifenilfosfina.

Figura 1.8. (a) tricloro(nitrosil)bis(trifenilfosfina)rutenio(II); (b) bis[clorotris(trifenilfosfina)rutenio](II); (c) Ligando trifenilfosfina.

2. Reseña Histórica sobre catálisis.

La termodinámica establece las condiciones necesarias para que una reacción química se lleve a cabo con éxito, pero en muchos casos estas reacciones no ocurren de manera apreciable en el tiempo, por esta razón se involucra un proceso para acelerar la velocidad de reacción denominado “catálisis”.

La investigación en catálisis tiene una particular importancia en el desarrollo de la Química Física por dos razones. La primera de ellas es que Ostwald quien fue uno de los pioneros en la Química Física tuvo gran interés por la catálisis y gracias a sus trabajos en esta área se le concedió, en 1909, el Premio Nobel de Química; la otra razón es la gran importancia que tiene la catálisis en la industria química y farmacéutica, ya que estas utilizan catalizadores para obtener productos de alto valor agregado en un corto periodo de tiempo^[19].

En los primeros años del siglo XIX investigadores descubrieron que algunos metales y otros sólidos eran capaces de aumentar la velocidad de una reacción. Por ejemplo, Thenard en 1812, observó la descomposición del agua oxigenada al agregar polvos metálicos. En 1817 Sir Humphrey Davy reportó que un hilo de platino en contacto con alcohol se ponía incandescente, y a su vez aparecía simultáneamente ácido acético. En 1831 se encuentra la primera patente para la oxidación de SO_2 catalizada por esponja de platino^[20].

Por otro lado, en 1836 Berzelius agrupó todas estas observaciones atribuyéndolas a una fuerza misteriosa (catalítica) capaz de destruir las uniones moleculares, y aunque esta idea no resultó ser muy útil, sin embargo, el hecho de que entendiera que había un tipo común de efectos implicados en varias reacciones y que sugiriera la palabra catálisis, fue importante para conducir a otros trabajos posteriores que ayudaron a entender lo que ocurría en diferentes tipos de procesos. Para las especies que ejercen este efecto, se han propuesto las siguientes definiciones:

- En 1902 Ostwald definió un catalizador como “cualquier sustancia que modifica la velocidad de una reacción química, sin experimentar cambio alguno en sí misma”.
- En 1941 Bell lo definió como “una sustancia cuya concentración figura en la ecuación de velocidad elevada a una potencia superior a la que correspondería en la ecuación estequiométrica de esa reacción”^[19].

2.1. Catálisis

El término catálisis se refiere al proceso de acelerar la velocidad de una reacción química mediante una sustancia llamada catalizador, la cual no sufre cambio alguno al terminar la reacción. La catálisis es crucial para cualquier forma de vida, ya que hace que las reacciones químicas en una gran diversidad de seres vivos ocurran mucho más rápido, a veces por un factor de varios millones de veces más de lo que sería "por sí mismas"^[21].

2.2. Catalizador

Muchas reacciones pueden ser aceleradas por la adición de otras especies a los reactivos, que aun cuando intervienen directamente en la reacción, no cambian la naturaleza de la misma, este tipo de sustancias son llamadas catalizadores^[22].

Un catalizador es una sustancia que aumenta la velocidad de una reacción sin modificar el cambio de energía de Gibbs estándar general en la reacción^[23]. El catalizador es una sustancia que aumenta la velocidad de una reacción pero no sufre ningún cambio químico neto al final de la reacción. Los catalizadores son muy importantes en la industria química, donde su uso puede aumentar la eficiencia de un proceso o hacer disminuir el costo total al fabricante, ya que una vez que se lleva a cabo la reacción el catalizador se recupera y puede volver a utilizarse^[24].

2.3. Tipos de catálisis

Las reacciones catalíticas las podemos dividir en dos grandes grupos dependiendo de cómo se encuentren los componentes en el sistema, estas son catálisis homogénea y catálisis heterogénea.

2.3.1. Catálisis homogénea y Catálisis heterogénea

Se denomina catálisis homogénea aquella en que el catalizador y los reactivos de la reacción se encuentran en una misma fase (generalmente en fase líquida).

La catálisis heterogénea se caracteriza por el hecho de que los reactantes, el catalizador y los productos se encuentran en fases diferentes, lo que implica que la reacción se produce en la superficie del catalizador o en la interface. El catalizador generalmente se encuentra en estado sólido y los reactantes en fase líquida o gaseosa. Tanto la catálisis homogénea como heterogénea tiene ventajas y desventajas, las cuales se describen en la siguiente tabla.

Tabla 1.1. Análisis comparativo de algunas características de la catálisis homogénea frente a la catálisis heterogénea.

Característica	Homogénea	Heterogénea
Recuperación del catalizador	Difícil	No se requiere
Condiciones(T y P)	Suaves	Severas
Estabilidad térmica del catalizador	Baja	Alta
Separación de los productos	Difícil	Fácil
Tiempo de vida del catalizador	Variable	Alto
Problemas de difusión	Bajos	Altos
Selectividad	Alta	Baja

*T: temperatura, *P: presión

En la catálisis homogénea se tienen numerosas ventajas, tales como: condiciones suaves de reacción (baja temperatura y presión), alta actividad y selectividad. Trabajar en un medio homogéneo minimiza los problemas de difusión y permite una fácil dispersión del calor en reacciones altamente exotérmicas, estas características en la catálisis homogénea permiten tener un control de la cinética de la reacción. Por otra parte en este tipo de catálisis también se tienen algunas desventajas importantes, como la separación de los productos de la reacción y la recuperación del catalizador, lo cual constituye una gran desventaja en aplicaciones en la industria, ya que la separación genera altos costos.

Por otro lado en la catálisis heterogénea la separación de los productos y la recuperación del catalizador es fácil, ya que se encuentran en distintas fases, pero llevar a cabo una reacción en un medio heterogéneo requiere de altas temperaturas, lo que significa que se deben consumir grandes cantidades de energía para mantener el calor de los reactores donde se lleva a cabo la reacción. Por lo tanto genera un aumento en los costos a nivel industrial. A pesar de estos problemas

tanto la catálisis homogénea como la heterogénea son empleadas en numerosos procesos industriales^[25].

2.4. Aspectos energéticos

En una reacción química los reactivos necesitan cierta cantidad de energía para formar los productos de la reacción, esta energía es conocida como “energía de activación”, en una reacción no catalizada es elevada y en consecuencia la formación de los productos es lenta.

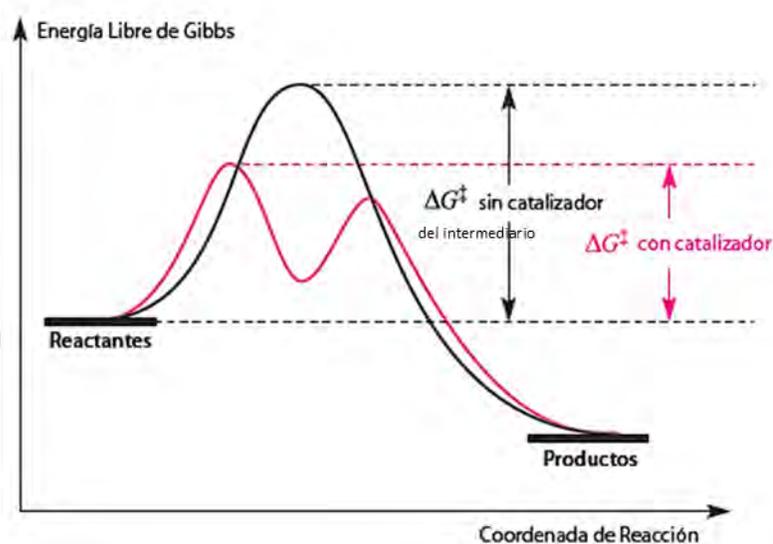


Figura 1.9. Energía libre de Gibbs en función de la coordenada de reacción.

En la figura 1.9 se muestra como el catalizador proporciona una vía diferente con una menor energía de activación. El resultado por lo tanto es un aumento en la velocidad de formación de los productos^[26].

Un catalizador incrementa la velocidad de una reacción incrementando el número de conversiones de moléculas del sustrato a moléculas de producto que se forman en cada segundo. Para hacer esto, el catalizador debe reducir de algún modo la energía libre de Gibbs del intermediario en la reacción que cataliza. El catalizador no afecta la energía libre de Gibbs de la reacción global porque G es una función de estado (es decir, depende únicamente del estado inicial y final). Por

lo general, el catalizador desempeña esta función proporcionando un proceso diferente para la reacción, el cual generalmente tendrá más pasos que el proceso no catalizado^[27].

2.5. Ciclos catalíticos

El concepto fundamental, derivado desde el punto de vista químico de un catalizador, se puede observar en la figura 1.10, y es que una reacción catalítica involucra procesos cíclicos en los cuales el catalizador está en equilibrio con el precursor catalítico, donde los reactivos forman intermediarios con el catalizador, sufriendo así diferentes modificaciones, para dar lugar a la formación de los productos y así regenerar el catalizador dando lugar a la continuación del ciclo^[13].

Como se observa en el ciclo 1.10, el catalizador se encuentra en equilibrio con el precursor catalítico (sustancia capaz de generar vacantes en su esfera de coordinación para actuar como catalizador), el cual forma intermediarios con el reactivo A y el reactivo B (catalizador/A y catalizador/B), permitiendo la formación del producto que se encuentra como un intermediario con el catalizador (catalizador/C). Por último se obtiene el producto, permitiendo la regeneración del catalizador generando la continuación del ciclo.

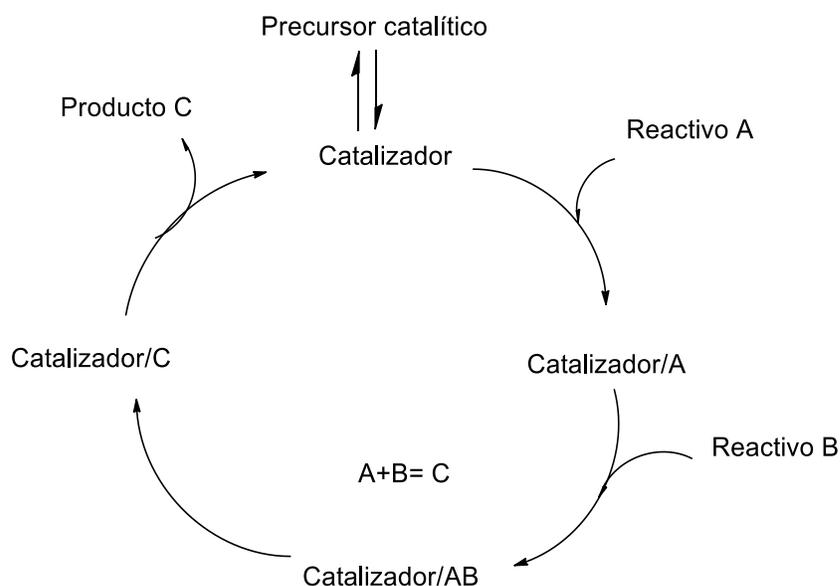


Figura 1.10. Ciclo catalítico.

2.6. Actividad.

Para determinar que tan bien un catalizador se desempeña en una reacción, existe una serie de indicadores comunes que permiten evaluar diferentes propiedades de los mismos, como la "Actividad" que es una propiedad intrínseca que puede ser medida y que está relacionada con la velocidad a la que la especie convierte el sustrato en producto(s)^[28].

El término actividad puede ser definido de varias maneras, tal como: el número de repetición (o TON por sus siglas en inglés: TurnOver Number), el cual expresa el número de moles de productos obtenidos por mol del catalizador y además proporciona una medida de la estabilidad del catalizador bajo las condiciones de reacción. En otras palabras describe una "vuelta" en la que el catalizador proporciona un mecanismo de menor energía que, finalmente conduce tanto a la obtención del producto como a la regeneración del mismo. Esta propiedad se describe según la siguiente ecuación:

$$TON = \frac{\text{número moles de producto obtenidos}}{\text{número moles de catalizador}} \quad Ec.1$$

Mientras que la velocidad de repetición (o TOF por sus siglas en inglés: TurnOver Frecuency), se define como la cantidad de moles de producto obtenidos por la cantidad de moles de catalizador, en un lapso de tiempo; es decir, la velocidad que el catalizador invierte para generar los productos antes de desactivarse. Esta medida se expresa según la siguiente ecuación:^[29]

$$TOF = \frac{\text{número moles de productos obtenidos}}{\text{tiempo de reacción}(h, min, seg) \times \text{moles de catalizador}} \quad Ec.2$$

2.7. Tipos de selectividad

Un buen catalizador debe poseer tanto una alta actividad como estabilidad a largo plazo, pero sin duda, una de las características más importante que debe tener es que sea selectivo, lo cual se refiere a la capacidad que tiene el catalizador para dirigir la reacción hacia la conversión de un producto frente a otro(s)^[30]. La cuantificación de esta propiedad se realiza a través de una relación entre la cantidad de uno de los productos obtenidos y la cantidad de sustrato convertido^[31], la cual se expresa según la siguiente ecuación:

$$S_B = \frac{\text{número moles de A convertidos a B}}{\text{número total de moles de A consumido}} * 100\% \quad Ec.3$$

El seguimiento de la selectividad puede distinguirse en diferentes reacciones químicas, tales como:

- *Quimioselectividad*: es la preferencia de un grupo funcional para reaccionar preferiblemente con una molécula, frente a otras presentes en la reacción. O

bien sea la obtención preferentemente de productos con un grupo funcional en particular. En la figura 1.11 se tiene una reacción quimioselectiva, en la que para cada caso el catalizador es selectivo para hidrogenar el sustrato insaturado. En el primer caso se tiene un catalizador selectivo que hidrogena el oxígeno para obtener el alcohol correspondiente, en el segundo caso el catalizador hidrogena el doble enlace en el carbono cuatro, y en el último caso el catalizador es selectivo para la hidrogenación de toda la molécula.

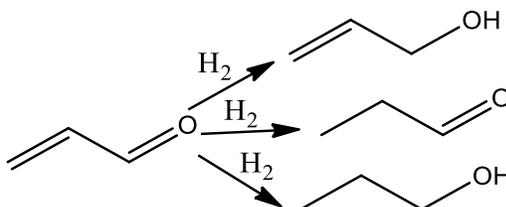


Figura 1.11. Reacción de Hidrogenación Quimioselectiva.

- **Regioselectividad:** se refiere a la preferencia que se tiene para romper o crear un enlace en un dirección en particular frente a otra, obteniéndose un regioisómero^[32]. En la figura 1.12 se tiene una reacción de hidroformilación regioselectiva, donde en el primer caso el catalizador es selectivo para la obtención del aldehído lineal, mientras que en el segundo caso se obtiene el aldehído ramificado.

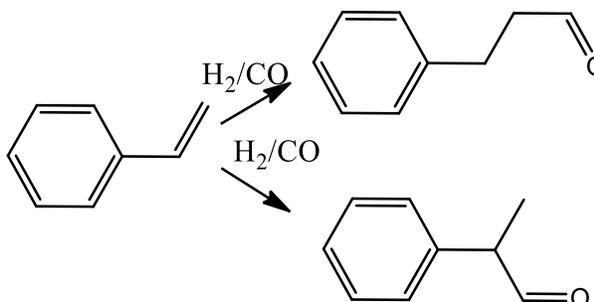


Figura 1.12. Reacción de Hidroformilación Regioselectiva.

2.7.1. Catálisis homogénea con complejos de coordinación

El descubrimiento de nuevos complejos con metales de transición ha contribuido en el desarrollo de un gran número de reacciones catalíticas las cuales

han simplificado el trabajo en la industria. Algunos ejemplos son los trabajos de R Noyori los cuales han sido implementados por la industria Takasago, para la obtención de diferentes productos:

- Un antibacteriano, levofloxacino, el cual se sintetiza usando (R)-1,2-propanodiol, y este a su vez se sintetiza a partir de hidroxiacetona usando el método Noyori hidrogenación asimétrica (Takasago Co./Daiichi Pharmaceutical Co.)^[33]. Mediante la siguiente reacción, figura 1.13.

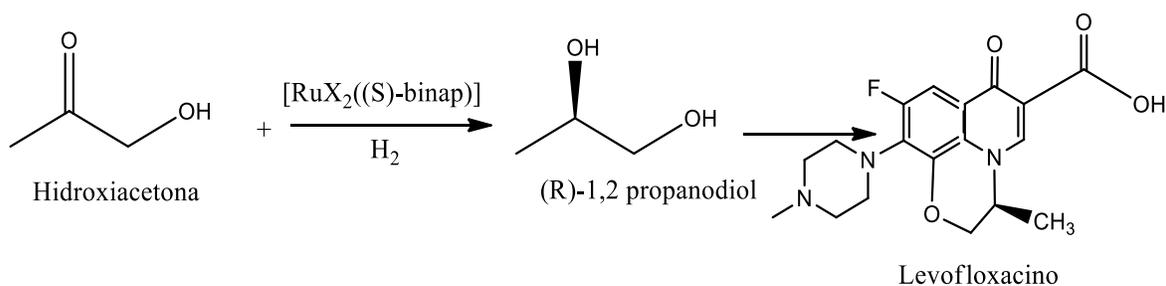


Figura 1.13. Reacción para la obtención del Levofloxacino.

- Otro de los trabajos de Noyori que fue implementado por la industria Takasago es una reacción de hidrogenación para la obtención de Mentol el cual es utilizado como aroma^[30], el cual se muestra en la figura 1.14. Es importante destacar que gracias a estos trabajos Noyori recibió el Premio Nobel en Química en 2001.

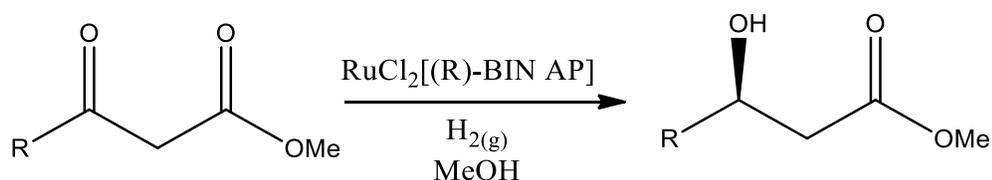


Figura 1.14. Reacción para la obtención de Mentol.

Otra de las grandes aplicaciones en el uso de metales de transición son; las reacciones de hidrogenación de olefinas catalizadas por Rutenio, Rodio, Cobalto, Platino y otros metales; la hidroformilación de olefinas catalizada por complejos de Cobalto o Rodio en procesos oxo; la dimerización de etileno y

polimerización de dienos catalizada por complejos de Rodio; migración de dobles enlaces en olefinas catalizada por complejos de Rodio, Paladio, Cobalto, Platino y otros metales; la oxidación de olefinas a aldehídos, cetonas y ésteres vinílicos catalizados por cloruro de Paladio en el proceso Wacker; la hidratación de acetilenos catalizada por cloruro de Rutenio, entre muchas otras reacciones.

3. Reseña histórica sobre reacciones de hidrogenación

En 1912, el premio Nobel en química fue otorgado a Paul Sabatier “por su método de hidrogenación de compuestos orgánicos en presencia de metales finamente divididos”. Desde entonces el conocimiento en las reacciones de hidrogenación ha crecido continuamente^[34]. La observación de Paul Sabatier en 1900 donde el níquel cataliza la hidrogenación de los alquenos, fue un hito en la catálisis heterogénea. Sabatier, realmente estaba tratando de sintetizar el complejo $Ni(C_2H_4)_4$, sin embargo cuando paso etileno sobre níquel caliente, detectó la formación de etano. Este resultado provocó su curiosidad y lo llevó a añadir hidrógeno al etileno, momento en el que observó la formación de etano con buen rendimiento. Poco después llegaron las aplicaciones industriales importantes^[35].

3.1. Generalidades de la hidrogenación de alquenos

En las reacciones de hidrogenación se agregan uno o más átomos de hidrógeno a un sustrato insaturado para la formación de un producto con un orden de enlace menor. Este tipo de reacción es termodinámicamente favorable, sin embargo, la velocidad de la reacción en condiciones ordinarias y en ausencia de un catalizador es baja. De tal forma que, con la adición de un catalizador, históricamente un metal como rodio, platino o paladio puede aumentar la velocidad de la reacción. En la figura 1.15 se tiene una reacción de hidrogenación de 1-hexeno para obtener hexano.

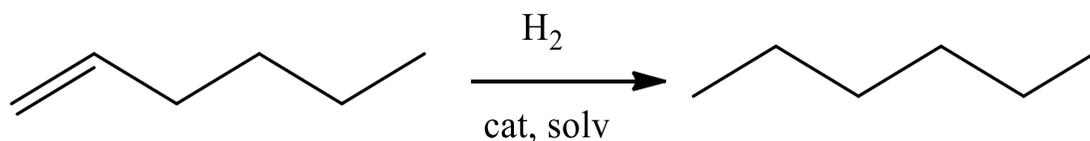


Figura 1.15. Reacción de hidrogenación de 1-hexeno

El término hidrogenación se ha hecho de conocimiento general, debido a que ciertos alimentos contienen ingredientes parcialmente hidrogenados. Por ejemplo, uno de los motivos por el que se hidrogenan los aceites es para que sean menos susceptibles a la descomposición y para transformarlos de líquidos a sólidos^[36].

3.2. Reacciones de Hidrogenación

Uno de los sistemas catalíticos más estudiados es el del complejo de Rh(I), [RhCl(PPh₃)₃], este catalizador tiene la capacidad de hidrogenar selectivamente una gran variedad de sustratos insaturados a presiones de hidrógeno iguales o menor a 1 atm. El catalizador es conocido como el catalizador de Wilkinson y fue sintetizado en el año 1965^[1]. En la figura 1.16, se tiene un ciclo catalítico para la hidrogenación de una olefina, empleando el catalizador de Wilkinson.

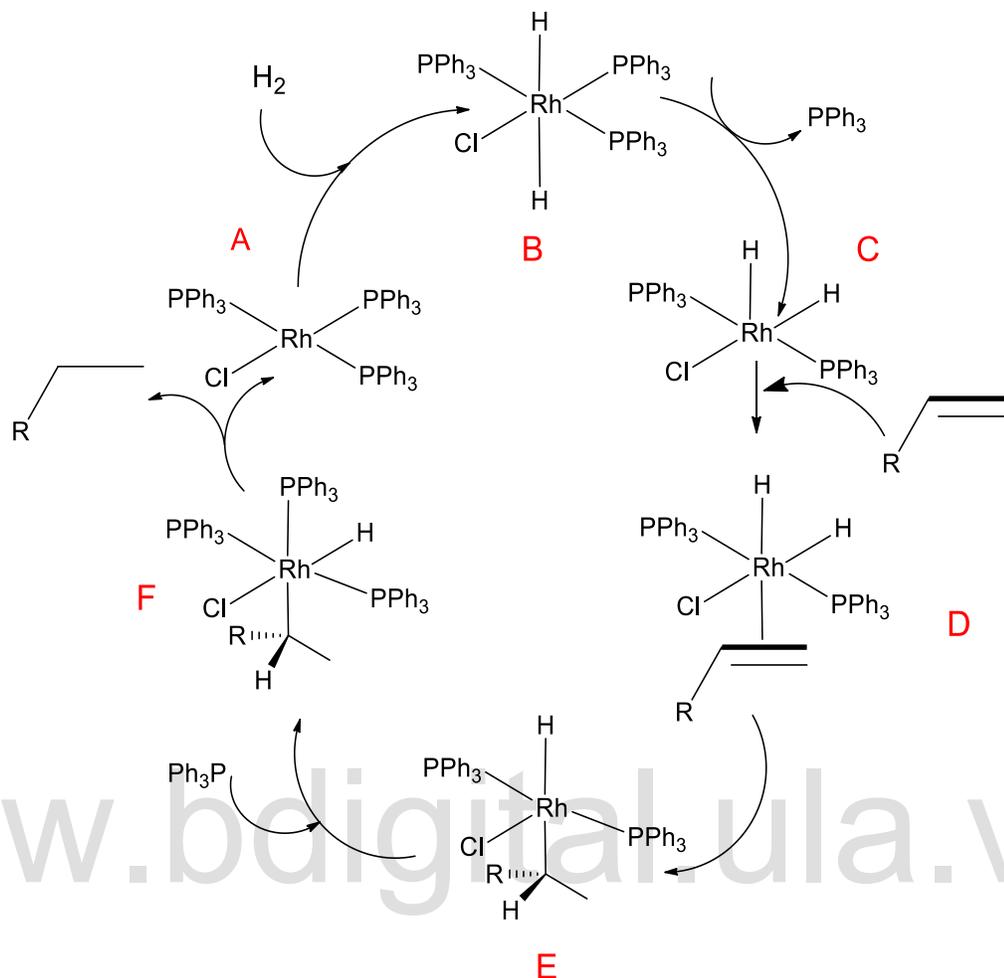


Figura 1.16. Ciclo catalítico para la hidrogenación de alquenos terminales mediante el catalizador de Wilkinson.

La etapa A implica la adición oxidativa del H₂ al complejo coordinativamente insaturado, para formar el complejo dihidruro, cambiando el estado oxidación del átomo de rodio de (I) a (III) y aumentando el número de coordinación en dos unidades (adición oxidativa). Posteriormente ocurre la disociación de uno de los ligandos trifenilfosfina, para dar paso al complejo insaturado, complejo C, generando un sitio vacante en la esfera de coordinación donde posteriormente ocurre la inserción de la olefina, generando el complejo enlazado vía π como se observa en la etapa D. Luego ocurre la migración de un hidruro hacia la olefina para

formar el complejo σ alquilo, complejo E. En el complejo formado se inserta un ligando trifenilfosfina para la formación de F y por último ocurre la eliminación reductiva del alcano y la recuperación del catalizador de rodio(I), y así, continuar nuevamente con el ciclo^[9].

4. Métodos semiempíricos en compuestos organometálicos

En la última década el campo de la química computacional se ha desarrollado ampliamente, la modelización y simulación de moléculas se ha proliferado hasta el punto que hoy en día pueden realizarse cálculos de propiedades termodinámicas, técnicas espectroscópicas como la espectroscopia infrarroja, resonancia magnética nuclear y cristalografía de rayos X como herramientas para el análisis de diferentes compuestos incluyendo complejos organometálicos; gracias al desarrollo de estos métodos computacionales los químicos inorgánicos pueden ahora considerar el modelado y simulación en el diseño de sistemas reacciones, así como también la planificación de experimentos a futuro. En el campo de la catálisis, específicamente la catálisis homogénea una de las aplicaciones más interesantes es la resolución sistemática de ciclos catalíticos, dándole respaldo a las propuestas mecanísticas a partir de cálculos termodinámicos.

Los métodos semiempíricos están basados en los formalismos de Hartree-Fock, pero estos hacen aproximaciones y parametrizan en función de datos experimentales, son muy importantes en química computacional por tratar grandes moléculas donde el método completo de Hartree-Fock sin aproximaciones es muy costoso^[37].

5. Antecedentes

El complejo tricloro(nitrosil)bis[trifenilfosfina]rutenio(II) y bis[clorotris(trifenilfosfina)]rutenio(II) fueron sintetizados según la metodología de Barry L. Haymore and James A. Ibers^[38].

Los primeros reportes de la activación de hidrógeno molecular con complejos de rutenio aparecieron en 1961, cuando el grupo Halpern mostró que el complejo

cloruro de Rutenio(II) en ácido clorhídrico acuoso catalizó la reducción con hidrógeno de sustratos insaturados a 1atm de presión y 80°C^[39].

Se ha encontrado que los complejos $\text{HRuCl}(\text{PPh}_3)_3$ presentaron alta selectividad para la reducción de α -olefinas y en consecuencia diversas aplicaciones en síntesis orgánicas^[40].

El complejo $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ es usado para la hidrogenación selectiva del 1,5,9-ciclooctatrieno al monoeno^[41].

Por otra parte Lausarot y Vaglio probaron la actividad catalítica en una serie de complejos $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{11}\text{L}$, donde L es un ligando fosfina o fosfito, teniéndose que estos complejos son activos para la hidrogenación de pentinos, mejorando la conversión según la secuencia $\text{P}(\text{n-Bu})_3 > \text{P}(\text{Ph})_3 > \text{P}(\text{OEt})_3 > \text{P}(\text{OPh})_3$ ^[42].

El cumulo $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ha sido reportado para la hidrogenación de benzonitrilos a 1 atm de H_2 . En esta reacción fue posible la hidrogenación sucesiva del triple enlace del carbono con el átomo de nitrógeno^[43].

El complejo $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}$ cataliza la hidrogenación de aldehídos α - β insaturados, a 83 °C, 16 horas de reacción, usando como solvente propanol. La adición de fosfinas aumenta la conversión según el siguiente orden: $\text{PBu}_3 > \text{P}(\text{OEt})_3 > \text{P}(\text{OMe})_3$ ^[44].

Cuenú y colaboradores estudiaron la actividad catalítica del complejo $[\text{RuCl}_2(\text{n-ampy})_2 (\text{PPh}_3)_2]$ para la hidrogenación del 1,5-octadieno en una relación sustrato catalizador 1:808, 20 atm de presión, 100 °C y 18 horas en reacción; obteniéndose como resultado una reacción de competencia entre la isomerización del sustrato y la hidrogenación de los dos dobles enlaces^[45].

De acuerdo a lo antes expuesto, se evidencia la importancia del uso de catalizadores para llevar a cabo distintos procesos a nivel industrial. Por tal motivo en el Laboratorio de Organometálicos de la Universidad de Los Andes se ha venido realizando una serie de estudios de la actividad catalítica, empleando diferentes complejos de metales de transición (Rh, Ru, Co, Fe y Mo), para la hidrogenación de

sustratos insaturados como; 1-hexeno, ciclohexeno, tolueno, entre otros. Llevando a cabo dichas reacciones en sistemas homogéneos.

Fontal y colaboradores en 1999 reportaron la actividad catalítica en el complejo $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ el cuál al sustituir los ligandos carbonilos por $\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ (dppp), se observa la isomerización del 1-hexeno principalmente al *cis*-2-hexeno y en menos cantidades de *trans*-2-hexeno, pero la hidrogenación del *n*-hexano no se ve favorecida bajo las condiciones de reacción ($P_{\text{H}_2} > 200 \text{ psi}$, $T > 85^\circ \text{C}$ concentración del catalizador $> 100 \text{ ppm}$). Por otra parte también se aprecia que el ciclohexeno se hidrogena a ciclohexano y la ciclohexanona a ciclohexanol bajo condiciones más severas de reacción. Estos resultados difieren de la reacción con $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ no sustituido que favorece el isómero *trans*-2-hexeno a presiones más bajas de H_2 ^[46].

Recientemente Díaz y colaboradores en 2013 estudiaron la actividad catalítica de los complejos $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2)$, $n=1-6$, los cuales mostraron una buena actividad en la hidrogenación de sustratos orgánicos insaturados, y una fuerte tendencia a la isomerización de los mismos a bajas presiones de H_2 , aun cuando los sistemas insaturados poseían heteroátomos. El aumento en el número de metilos (n) en la cadena alquílica de la fosfina bidentada, no determina ninguna tendencia, en las reacciones catalizadas por los complejos precursores del tipo $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2)$, $n=1-6$. Todos los sistemas pueden hidrogenar 1-hexeno en condiciones más severas de presión de H_2 e isomerizan en condiciones más suaves de presión de H_2 , donde el producto favorecido es el *cis*-2-hexeno, y con mínima producción del producto *trans*-2-hexeno. Los precursores catalíticos hidrogenan sustratos orgánicos insaturados más impedidos y menos susceptibles a ser hidrogenados como el ciclohexeno, 1-hexino, estireno y benceno^[47].

CAPITULO II

1. Hipótesis

Debido a los efectos estéricos y electrónicos que se han reportado para el ligando trifenilfosfina en sistemas catalíticos; la presencia de estos en la esfera de coordinación de los precursores catalíticos tricloro(nitrosil)bis[trifenilfosfina]rutenio(II) y bis[clorotris(trifenilfosfina)rutenio](II), va a incrementar la actividad y selectividad en reacciones de hidrogenación catalítica en medio homogéneo de los sustratos modelo 1-hexeno y ciclohexeno.

2. Justificación

El uso de catalizadores de rutenio con ligandos trifenilfosfina ha mostrado tener una buena actividad catalítica en procesos como la hidrogenación, puesto que las fosfinas son ligandos ácidos π , estudiados frecuentemente ya que logran formar complejos con propiedades similares a los que utilizan ligandos CO. De esta manera, el par de electrones libres de la trifenilfosfina puede ser donado fácilmente al núcleo del metal debido al carácter π ácido de los fenilos. Estos complejos han sido usados ampliamente en diferentes reacciones de gran interés industrial como la hidrogenación.

Este proceso catalítico es ampliamente utilizado por la industria química, petroquímica, alimenticia y farmacéutica ofreciendo una alternativa económica y viable para la modificación y síntesis de compuestos orgánicos, pero su mayor impacto ha sido en la industria del petróleo, para la reducción de olefinas y compuestos aromáticos en la gasolina y el diésel. Esto se atribuye a la facilidad con la que pueden ser reducidos la mayoría de los grupos funcionales, a menudo bajo condiciones suaves de reacción, y con una alta quimio-, regio- y estereo-selectividad.

3. Objetivos

3.1. Objetivo General

Estudiar la actividad catalítica en reacciones de hidrogenación en medio homogéneo de los sustratos modelo 1-hexeno y ciclohexeno, utilizando como catalizadores los complejos tricloro(nitrosil)bis[trifenilfosfina]rutenio(II) y bis[cloro(tris(trifenilfosfina))]rutenio(II).

3.2. Objetivos específicos

- Confirmar las estructuras de los complejos $\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$ y $\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_6$, mediante la técnica IR-FT.
- Estudiar la actividad catalítica en reacciones de hidrogenación en medio homogéneo de los sustratos 1-hexeno y ciclohexeno, utilizando como catalizadores los complejos $\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$ y $\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_6$.
- Optimizar las condiciones de reacción: presión de hidrógeno (H_2), temperatura, tiempo de reacción, relación sustrato-catalizador, exceso de ligando trifenilfosfina y efecto del solvente.
- Determinar y cuantificar los productos obtenidos en las reacciones de hidrogenación, mediante cromatografía de gases.
- Proponer un ciclo catalítico para la reacción de hidrogenación de 1-hexeno con el catalizador $\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$ a través del cálculo computacional utilizando métodos semiempíricos PM6 y PM7 con el uso de los programas Spartan14 y MOPAC2012 respectivamente.

4. Metodología y plan de trabajo

4.1.1. Confirmación de las estructuras de los complejos.

Los complejos estudiados ya han sido reportados previamente en la literatura, y se confirmó la estructura de los mismos por espectroscopia infrarroja. Los espectros se realizaron en un equipo Spectrum Perkin-Elmer RX1, asignado al

Laboratorio de Cinética y Catálisis de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Los Andes, y las muestras en pastillas de KBr al 5%.

4.1.2. Reactivos

Los reactivos y solventes fueron adquiridos en las siguientes casas comerciales: Aldrich Chemical Company (1-hexeno 99%, y ciclohexeno 99%); Riedel de Haën (tolueno 99%, THF 99%, etanol 99%); y los gases Hidrógeno (H_2) y aire sintético de Gases Industriales de Venezuela C.A. Todos los reactivos fueron utilizados sin purificación previa y los solventes se destilaron y secaron según lo reportado en la literatura ^[48].

4.1.3. Estudio Catalítico

Las pruebas catalíticas se realizaron empleando los complejos $RuCl_3(NO)(PPh_3)_2$ y $Ru_2Cl_2(PPh_3)_6$ en medio homogéneo, en reactores de alta presión tipo Batch, marca Parr, de 5 o 10 mL de capacidad, donde el sustrato orgánico y el precursor catalítico fueron disueltos en el solvente adecuado (tolueno, THF, acetonitrilo o etanol), las reacciones se llevaron a cabo con agitación constante suministrada por medio de planchas electromagnéticas, el estudio se realizó variando los parámetros (tiempo, presión, temperatura, relación sustrato/catalizador, exceso del ligando trifenilfosfina y solvente). La temperatura se suministró mediante hornos verticales de calentamiento y monitoreada mediante termocuplas tipo *K*.

Para llevar a cabo la optimización de los parámetros y el estudio catalítico se siguió un proceso estándar basado en los antecedentes previos del Laboratorio de Organometálicos de la Facultad de Ciencias para reacciones de hidrogenación^[49], el cual se muestra a continuación para los complejos $RuCl_3(NO)(PPh_3)_2$ y $Ru_2Cl_2(PPh_3)_6$:

- En una camisa de reacción (recipiente de vidrio) de 5mL se disolvió 5mg del complejo $RuCl_3(NO)(PPh_3)_2$, y para el caso del complejo $Ru_2Cl_2(PPh_3)_6$ 10mg

con 2 mL del solvente (Tolueno, THF, etanol o acetonitrilo) y por último se agregó el sustrato a hidrogenar (1-hexeno o ciclohexeno).

- Se eliminó el aire presente en el reactor mediante purgas con hidrógeno, esto se realizó por triplicado. Posteriormente se presurizó el reactor con H₂ hasta la presión deseada.
- Luego se conectó el reactor al sistema de calentamiento y agitación junto con la termocupla, hasta llegar a la temperatura deseada y en ese momento se tomó el tiempo de inicio de la reacción.
- Una vez que transcurrió el tiempo de la reacción se dejó enfriar el reactor hasta temperatura ambiente, se despresurizó y posteriormente se analizaron los resultados mediante cromatografía de gases.

4.1.4. Cromatografía de gases

Los resultados de las pruebas catalíticas fueron analizados en un cromatógrafo de gases Perkin-Elmer Autosistem 900, con software acoplado PE Nelson, utilizando una columna capilar marca Quadrex de metilsilicona de 50 m 0,2mm de diámetro externo por 0.52µm de espesor de fase estacionaria y empleando un detector de ionización de llama (FID). En todos los casos la temperatura del inyector y la temperatura del detector fue 170 °C. Durante el análisis se implementó en principio un método de caracterización y cuantificación con una rampa de calentamiento entre 40°C y 120°C durante 15 minutos a 5,33°C/min; con este método no se logró observar el solvente, puesto que el tiempo empleado no fue suficiente para ser detectado. Posteriormente, se empleó un nuevo método aumentando el tiempo de la corrida a 20 minutos, con una rampa de calentamiento desde 40°C hasta 120°C a 4°C/min con el cual se logró observar todos los componentes presentes en la reacción. A continuación se describe la metodología empleada para el análisis y cuantificación de los resultados:

- Para la identificación y cuantificación de los resultados se utilizó una inyectora de 1µL, para el análisis se inyectó 0.5µL de la muestra en todos los casos.

- Para identificar los reactivos y productos de reacción se prepararon patrones los cuales contenían todos los productos posibles, el solvente y el sustrato a hidrogenar.
- En primer lugar se inyectó el patrón y posteriormente la solución resultante de las reacciones catalíticas y mediante comparación (superposición) de los cromatogramas tanto del patrón como de la muestra de reacción se identificaron todos los componentes presentes en la reacción.
- Luego de identificar los productos se cuantificaron mediante el programa TurboChrom, el cual integra el área bajo la curva del pico de interés, dando como resultado el porcentaje de sustrato hidrogenado y del producto sin hidrogenar, si es el caso.

En la figura 2.1 se muestra un esquema de los componentes de un cromatografo de gases, donde la muestra se inyecta en la fase móvil, la cual se trata de un gas de arrastre, por esta fase se mueven los componentes de la muestra a través de una fase estacionaria la cual se encuentra en una columna capilar. La columna se encuentra dentro de un horno donde se regula la temperatura, la cual permite la separación de los componentes de la muestra debido a la diferencia entre los puntos de ebullición de cada uno. La velocidad de migración de cada componente y a su vez el tiempo de retención se verá afectado de acuerdo a la afinidad que tengan cada uno de estos con la fase estacionaria. Por ejemplo, cada componente tiene una afinidad diferente lo que permite la separación; los componentes fuertemente retenidos se moverán más lentamente por la fase móvil, mientras que los débilmente retenidos lo harán rápidamente. Como consecuencia de esta diferencia de movilidad, los diversos componentes de la muestra se separan, y estos se muestran en un cromatograma en bandas que pueden analizarse tanto cualitativa como cuantitativamente mediante el empleo de los detectores y programas adecuado^[50]. En la figura 2.2 se observa un cromatograma de una reacción de hidrogenación en la cual se aprecian todos los componentes de la reacción separados; sustrato sin hidrogenar, el producto hidrogenado, los isómeros *cis*- y *trans*-2-hexeno y el solvente tolueno.

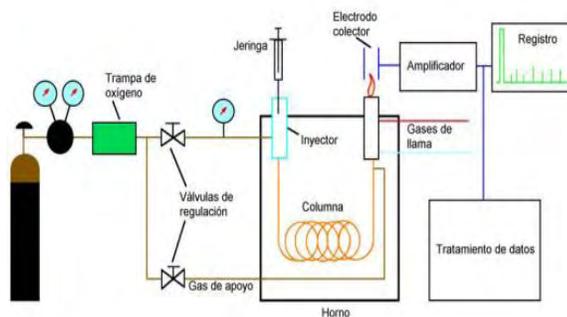


Figura 2.1. Esquema de un cromatógrafo de gases.

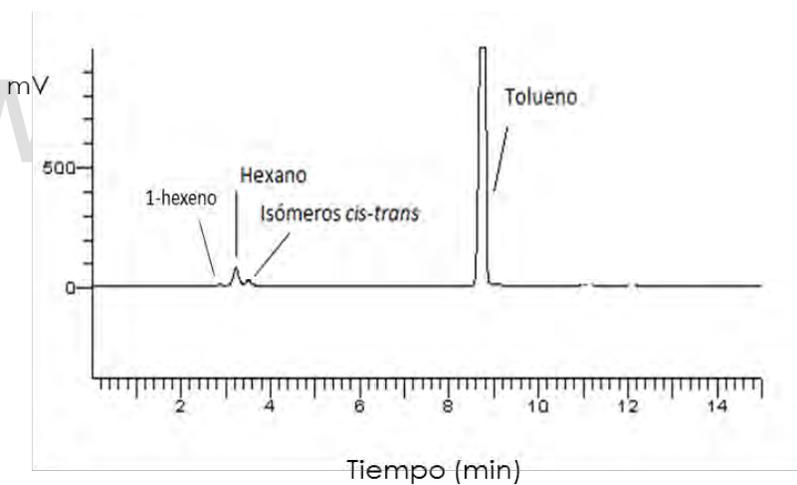


Figura 2.2. Cromatograma de una muestra de reacción de hidrogenación.

4.1.5. Estudios computacionales

Los cálculos computacionales se realizaron mediante el programa Spartan´14 y la interfaz de cálculo MOPAC2012, usando los métodos semiempíricos PM6 y PM7 respectivamente para calcular las entalpías de formación y geometrías de mínima energía y de esta forma realizar una aproximación al ciclo catalítico para la reacción de hidrogenación de 1-hexeno con el complejo $\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$. La metodología empleada se describe a continuación:

- Se modelaron las moléculas de interés para cada intermediario del ciclo catalítico con el software Avogadro y Spartan´2014 (generando los archivos de entrada para cada especie).
- Posteriormente se minimizó la energía de cada una de las moléculas modeladas, mediante mecánica molecular.
- Se calcularon las propiedades termodinámicas de interés.
- La visualización molecular de las salidas de MOPAC2012 se llevó a cabo con el Software Gabedit.
- Posteriormente con los resultados obtenidos se determinó el calor de formación para cada semireacción en el ciclo y se construyó un gráfico para estudiar la estabilidad de las reacciones llevadas a cabo durante el ciclo catalítico.

Capítulo III

1. Análisis y discusión de resultados

1.1. Confirmación de la estructura de los complejos

La estructura de los complejos tricloro(nitrosil)bis[trifenilfosfina]rutenio(II) y bis[clorotris(trifenilfosfina)]rutenio(II), fue confirmada mediante la espectroscopia vibracional infrarroja la cual permite estudiar los fenómenos de vibración, tensión, flexión y deformación de los enlaces en las moléculas por absorción de un cuanto de radiación infrarroja, según la naturaleza molecular del analito en estudio^[51].

En la figura 3.1 Se observa el espectro infrarrojo del complejo tricloro(nitrosil)bis[trifenilfosfina]rutenio(II), el cual fue sintetizado en el Laboratorio de Organometálicos de la Facultad de Ciencias siguiendo la metodología de Barry L. Haymore y James A. Ibers (1975)^[5], en la tabla 3.1 Se observan las bandas características para el complejo lo que nos permitió confirmar la estructura del mismo.

Tabla 3.1. Señales correspondientes al espectro IR del complejo tricloro(nitrosil)bis[trifenilfosfina]rutenio(II)

Asignación	Señal (cm ⁻¹)
Tensión C-H	3064
Tensión sim. NO	1875
Tensión sim. P-C	1484
Tensión sim. C=C	1437
Tensión sim. Ru-P	521
Tensión asim. Ru-P	500

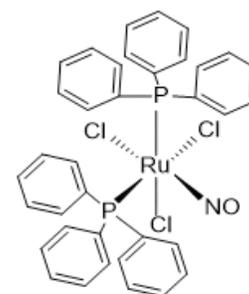
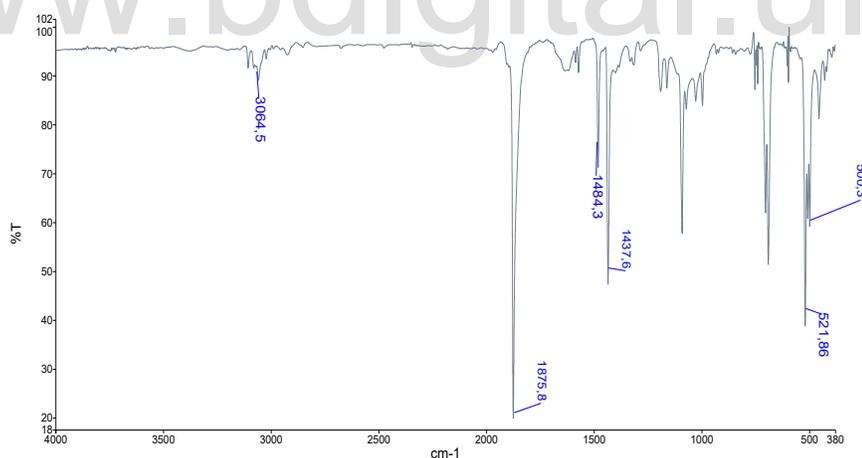


Figura 3.1. Espectro infrarrojo del complejo tricloro(nitrosil)bis[trifenilfosfina]rutenio(II).

En la figura 3.2 se observa el espectro infrarrojo del complejo bis[clorotris(trifenilfosfina)]rutenio(II), el cual fue sintetizado en el Laboratorio de Organometálicos de la Facultad de Ciencias siguiendo la metodología de Barry L.

Haymore y James A. Ibers (1975)^[7], en la tabla 3.2 se observan las bandas características las cuales nos permitieron confirmar que efectivamente se trata de la estructura del complejo por comparación con los espectros reportados.

Tabla 3.2. Señales correspondientes al espectro IR del complejo bis[clorotris(trifenilfosfina)]rutenio(II)

Asignación	Señal (cm ⁻¹)
Tensión C-H	3053,7
Tensión sim. P-C	1480,7
Tensión sim. C=C	1434
Tensión sim. Ru-P	521,86
Tensión asim. Ru-P	500,3

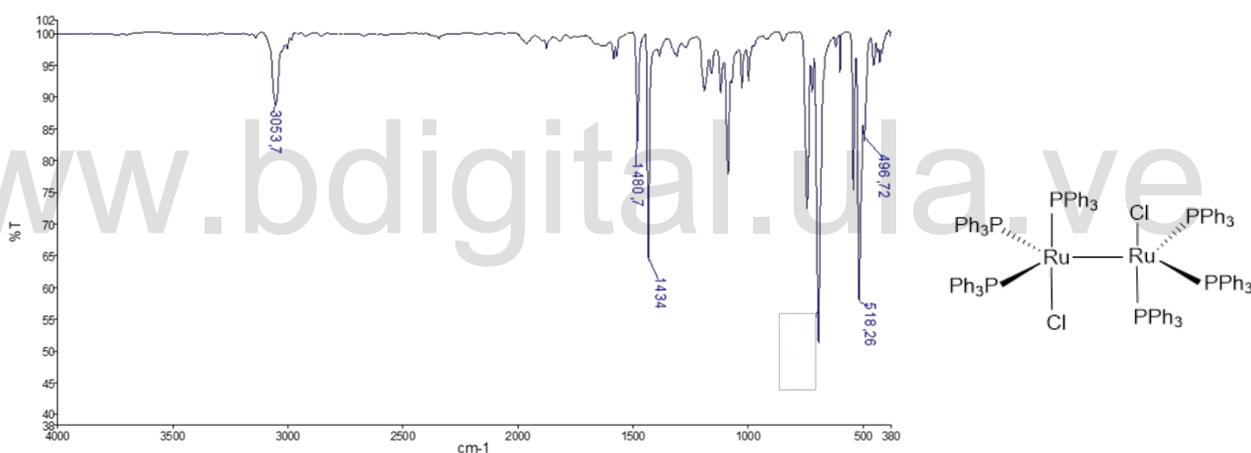


Figura 3.2. Espectro infrarrojo del complejo bis[clorotris(trifenilfosfina)]rutenio(II).

2. Optimización de los parámetros de reacción en medio homogéneo para la hidrogenación del 1-hexeno empleando como catalizadores los complejos tricloro(nitrosil)bis[trifenilfosfina]rutenio(II) y bis[cloro(tris(trifenilfosfina)rutenio)](II).

2.1 Efecto del tiempo de reacción

El estudio del comportamiento de los catalizadores tricloro(nitrosil)bis[trifenilfosfina]rutenio(II) [I] y bis[cloro(tris(trifenilfosfina)rutenio)](II) [II] con la variación del tiempo de reacción se optimizó bajo las condiciones que se muestran en la tabla 3.3.

Para ambos catalizadores se observa que a medida que se aumenta el tiempo de la reacción aumenta el porcentaje de conversión del 1-hexeno a hexano, este comportamiento es típico puesto que a medida que se aumenta el tiempo de la reacción el catalizador tiene la capacidad de realizar un mayor número de ciclos y en consecuencia convertir una mayor cantidad de sustrato. En la figura 3.3 se observa que para el catalizador I después de los 90 minutos de reacción el comportamiento es constante, siendo este el tiempo óptimo de reacción; mientras que el catalizador II tiene actividad en un tiempo corto (5 minutos) presentando conversión considerable (aproximadamente 37%; figura 3.4), por otro lado al seguir aumentando el tiempo de reacción se tienen que en 15 minutos el catalizador convierte el 99% del sustrato al producto, lo que nos indicó que ese es el tiempo óptimo de reacción. Es importante resaltar que ambos catalizadores en las condiciones que se realizaron las reacciones son quimioespecíficos hacia la formación de hexano.

Tabla 3.3. Condiciones de reacción

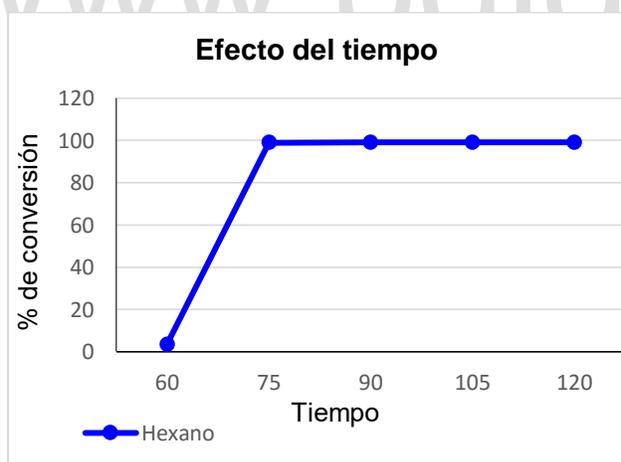
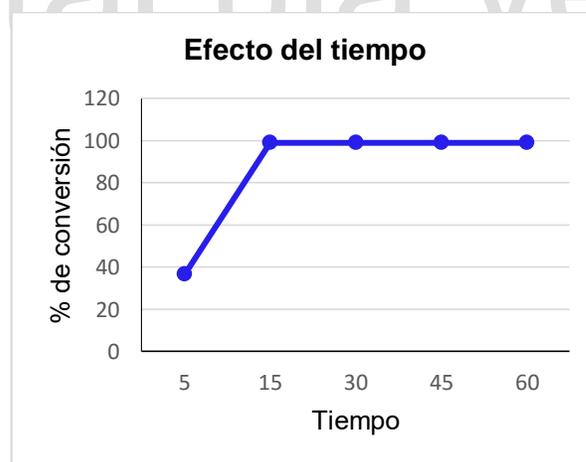
Condiciones	Complejo I	Complejo II
Temperatura	100 °C	100°C
Presión	1000psi	1000psi
Relación S/C	500:1(0,4mL de 1-hexeno(S)= 3,2mmol y 5mg de catalizador= $6,56^{-3}$ mmol)	500:1(0.3mL de 1-hexeno=2,6mmol y 10mg del catalizador=0,0052mmol)
Solvente	Tolueno	Tolueno

Tabla 3.4. Efecto del tiempo en la hidrogenación de 1-hexeno con el catalizador tricloro(nitrosil)bis[trifenilfosfina]rutenio(II).

Complejo $\text{RuNOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$ Variable (tiempo)			
t(min)	1-hexeno	Hexano	%Conversión
60	96,61	3,39	3,39
75	1,28	98,92	98,92
90	1	99	99
105	1	99	99
120	1	99	99

Tabla 3.5. Efecto del tiempo en la hidrogenación de 1-hexeno con el catalizador bis[clorotris(trifenilfosfina)]rutenio(II)

Complejo $\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_6$ Variable(tiempo)			
t(min)	1-hexeno	Hexano	%Conversión
5	63,39	36,61	36,61
15	1	99	99
30	1	99	99
45	1	99	99
60	1	99	99

**Figura 3.3.** Efecto del tiempo en la hidrogenación de 1-hexeno con el catalizador tricloro(nitrosil)bis[trifenilfosfina]rutenio(II).**Figura 3.4.** Efecto del tiempo en la hidrogenación de 1-hexeno con el catalizador bis[clorotris(trifenilfosfina)]rutenio(II).

2.2. Efecto de la temperatura

El estudio del efecto de la temperatura se llevó a cabo bajo las condiciones que se observan en la tabla 3.6. El comportamiento para ambos catalizadores es similar; al aumentar la temperatura aumenta el porcentaje de conversión del 1-hexeno a hexano, este hecho se atribuye a que el catalizador necesita energía para llevar a cabo la reacción y así dar paso a la formación de los productos. Como se observa en la figura 3.5, el catalizador I comienza a presentar conversión (aproximadamente 3%) del sustrato a 40°C y en 60 °C se obtiene el 99% de conversión, sin embargo, al aumentar la temperatura desde 60° hasta 100°C se tiene un comportamiento constante reflejando una línea recta en la gráfica con la conversión total del sustrato, lo que indica que la temperatura óptima de reacción es 60°C y que el catalizador no se descompone hasta los 100°C. En el caso del catalizador II, este presenta importante actividad a temperatura ambiente (71% de producto), figura 3.6, se tiene que en 60°C se obtiene el 99% de. Por otro lado, es importante resaltar que ambos catalizadores son quimioespecíficos hacia la formación de un único producto (hexano). Así mismo, este resultado muestra que los catalizadores trabajan a temperaturas moderadas lo que es de gran importancia a nivel industrial y sobre todo hablando en el marco de la química verde ya que reduce el consumo energético.

Tabla 3.6. Condiciones de reacción

Condiciones	Complejo I	Complejo II
Tiempo	90min	15min
Presión	1000psi	1000psi
Relación S/C	500:1(0,4mL de 1-hexeno(S)= 3,2mmol y 5mg de catalizador= 6,56 ⁻³ mmol)	500:1(0.3mL de 1-hexeno=2,6mmol y 10mg del catalizador=0,0052mmol)
Solvente	Tolueno	Tolueno

Tabla 3.7. Efecto de la temperatura en la hidrogenación de 1-hexeno con el catalizador tricloro(nitrosil)bis[trifenilfosfina]rutenio(II).

Complejo $\text{RuNOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$ Variable (temperatura)			
T(°C)	1-hexeno	Hexano	%Conversión
40	97,41	2,59	2,59
60	1	99	99
80	1	99	99
100	1	99	99

Tabla 3.8. Efecto de la temperatura en la hidrogenación de 1-hexeno con el catalizador bis[clorotris(trifenilfosfina)]rutenio(II)

Complejo $\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_6$ Variable(temperatura)			
T(°C)	1-hexeno	Hexano	%Conversión
24	28,64	71,36	71,36
40	5,08	94,92	94,92
60	1	99	99
100	1	99	99

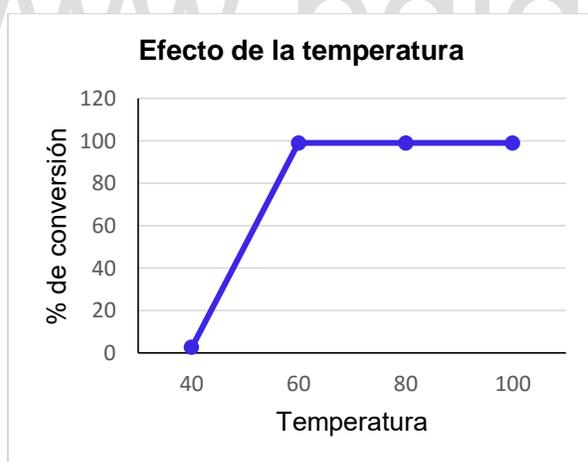


Figura 3.5. Efecto de la temperatura en la hidrogenación de 1-hexeno con el catalizador tricloro(nitrosil)bis[trifenilfosfina]rutenio(II).

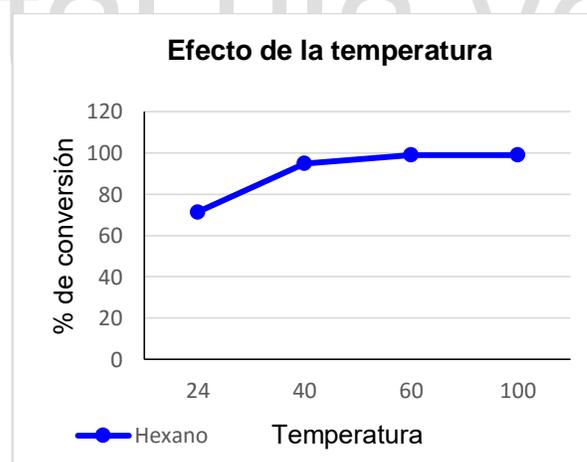


Figura 3.6. Efecto de la temperatura en la hidrogenación de 1-hexeno con el catalizador bis[clorotris(trifenilfosfina)]rutenio(II).

2.3. Efecto de la presión de hidrógeno

Los resultados de la optimización de la presión de H₂ para el catalizador I se muestran en la figura 3.7, se observa que el catalizador comienza a presentar actividad en 200psi (aproximadamente 5%) de conversión y al aumentar la presión se tiene que en 600psi de H₂ el catalizador convierte la totalidad del sustrato y al seguir aumentando la presión hasta los 1000psi se aprecia un comportamiento constante, lo que nos indica que la presión óptima del sistema es 600 psi. Es importante resaltar que a bajas presiones de H₂, los catalizadores tradicionales generan gran cantidad de productos de isomerización, sin embargo, para este caso el catalizador I resulta ser quimioespecífico.

En la optimización de la presión para el catalizador II se realizó una prueba a presión atmosférica con una relación S/C de 800:1 (0.5mL; 4.1mmol de 1-hexeno y 10mg; 0.0052mmol del catalizador) con la finalidad de evaluar la capacidad del catalizador para hidrogenar el sustrato 1-hexeno a bajas presiones y una mayor cantidad de sustrato, la reacción se llevó a cabo en un sistema de reflujo con burbujeo continuo de hidrógeno, agitación constante, temperatura de 60 °C por 15 minutos. En la figura 3.9 se observa como resultado que el catalizador bajo esta condición de presión atmosférica es quimioselectivo hacia la formación de los isómeros *cis*- y *trans* 2-hexeno en un 58,68% y a su vez la actividad del catalizador disminuye puesto que solo se tiene 20,55% de conversión total. Este comportamiento es reportado por Díaz y colaboradores^[46] los cuales determinaron en sus estudios la formación de isómeros a bajas presiones de hidrógeno. Se realizó otra prueba puntual a presión atmosférica (12,20psi), relación S/C 800:1 agitación por 15 minutos, empleando el mismo sistema de reacción antes expuesto, pero esta vez llevando a cabo la reacción a temperatura ambiente (24 °C) teniéndose como resultado que el catalizador es quimioespecífico y a su vez convierte 5,40% del sustrato; este resultado aunque muestra una baja conversión es de suma importancia ya que nos indica que a presión atmosférica y temperatura ambiente el catalizador es activo y selectivo. Por otro lado, en la figura 3.8 se observa que en 100psi de hidrógeno el catalizador convirtió la totalidad del sustrato, teniéndose que

esta como la presión óptima, y al seguir aumentando la presión se observó que la actividad del catalizador no cambia reflejándose la tendencia con una línea recta.

Es importante resaltar que para ambos catalizadores se observó un aumento en el porcentaje de conversión a medida que aumenta la presión de H₂; este hecho se puede atribuir a que con una mayor concentración de H₂ se favorece la reacción de adición oxidativa, generando el complejo dihidruro metálico, intermediario fundamental en el ciclo catalítico de hidrogenación de olefinas.

Tabla 3.9. Condiciones de reacción

Condiciones	Complejo I	Complejo II
Tiempo	90min	15min
Temperatura	60 °C	60°C
Relación S/C	500:1(0,4mL de 1-hexeno(S)= 3,2mmol y 5mg de catalizador= 6,56 ⁻³ mmol)	500:1(0.3mL de 1-hexeno=2,6mmol y 10mg del catalizador=0,0052mmol)
Solvente	Tolueno	Tolueno

Tabla 3.10. Efecto de la presión en la hidrogenación de 1-hexeno con el catalizador tricloro(nitrosil)bis[trifenilfosfina]rutenio(II)

Complejo RuNOCl ₃ (PPh ₃) ₂ Variable (presión)			
P(psi)	1-hexeno	Hexano	%Conversión
200	95,14	4,86	4,86
400	60,49	39,51	39,51
600	1	99	99
800	1	99	99
1000	1	99	99

Tabla 3.11. Quimioselectividad del catalizador bis[clorotris(trifenilfosfina)]rutenio(II) variando la presión

Isómeros <i>cis</i> y <i>trans</i> 2-hexeno	58,68%
Hexano	41,32%

Tabla 3.12. Efecto de la presión en la hidrogenación de 1-hexeno con el catalizador bis[clorotris(trifenilfosfina)]rutenio(II)

Complejo $Ru_2Cl_2(PPh_3)_6$ Variable(presión)					
P(psi)	1-hexeno	Hexano	Cis-2-hexeno	trans-2-hexeno	%Conversión
12.20	79,45	8,49	8,22	3,84	20,55
100	1	99	0	0	99
200	1	99	0	0	99
400	1	99	0	0	99
600	1	99	0	0	99
1000	1	99	0	0	99

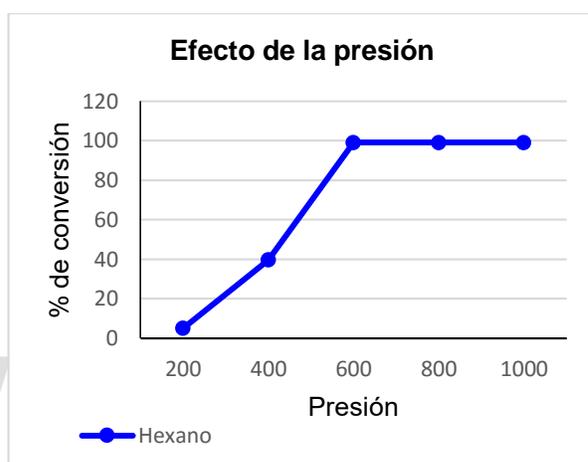


Figura 3.7. Efecto de la presión en la hidrogenación de 1-hexeno con el catalizador tricloro(nitrosil)bis[trifenilfosfina]rutenio(II).

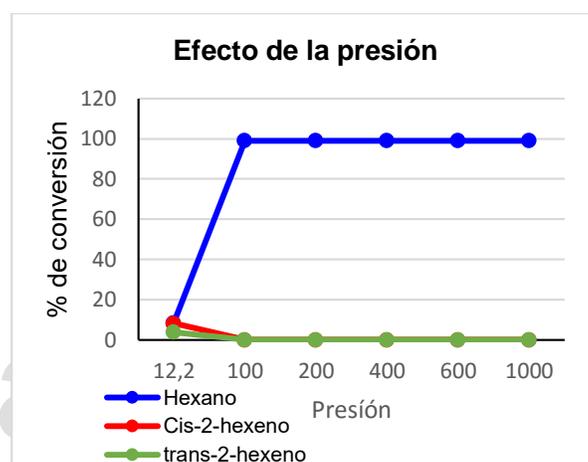


Figura 3.8. Efecto de la presión en la hidrogenación de 1-hexeno con el catalizador bis[clorotris(trifenilfosfina)]rutenio(II).

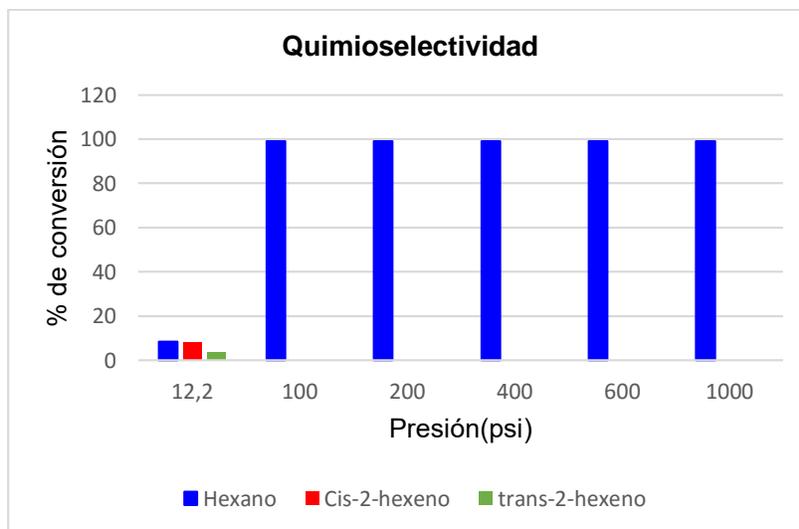


Figura 3.9. Efecto de la presión en la hidrogenación de 1-hexeno con el catalizador bis[clorotris(trifenilfosfina)rutenio](II).

2.4. Efecto de la relación sustrato catalizador (S/C)

El estudio de la relación sustrato/catalizador para los catalizadores de rutenio se llevó a cabo bajo las condiciones mostradas en la tabla 3.13.

En la tabla 3.14 se aprecia que para el catalizador I, a medida que se aumenta la cantidad de sustrato el porcentaje de conversión de la reacción es menor, esto se puede atribuir a que al aumentar la cantidad de 1-hexeno el catalizador no tiene la capacidad para hidrogenar todo el sustrato, al menos durante el tiempo de estudio ya que es de suponer que si prolongamos el tiempo de reacción el catalizador podrá dar un mayor número de ciclos lo que traerá como consecuencia la conversión total del sustrato. En la figura 3.10 se observa que la relación S/C óptima es 600:1, puesto que a relaciones superiores a 700:1 la conversión es menor.

Por otro lado, la actividad del catalizador II se mantiene constante a medida que se aumenta la cantidad de sustrato desde 600:1 hasta 2000:1 convirtiendo la totalidad del mismo y no es hasta la relación 3000:1 donde el catalizador no puede convertir todo el 1-hexeno; este resultado nos indica claramente que bajo estas condiciones el catalizador presenta un número de repeticiones (TON) en el ciclo

catalítico bastante alto. Por otra parte, se aprecia que al llegar a la relación 3000:1 (tabla 3.16 y figura 3.12) el catalizador es quimioselectivo en un 62,55% para la formación de hexano, pero a su vez se tiene la formación de los isómeros *cis* y *trans*-2-hexeno.

Tabla 3.13. Condiciones de reacción

Condiciones	Complejo I	Complejo II
Tiempo	90min	15min
Temperatura	60 °C	60°C
Presión	600psi	100psi
Solvente	Tolueno	Tolueno

Tabla 3.14. Efecto de la relación sustrato catalizador en la hidrogenación de 1-hexeno con el catalizador tricloro(nitrosil)bis[trifenilfosfina]rutenio(II)

Complejo $\text{RuNOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$ Variable (relación sustrato catalizador)			
Relación(S/C)	1-hexeno	Hexano	%Conversión
500/1	1	99	99
600/1	1	99	99
700/1	6,84	93,16	93,16
800/1	78,08	21,92	21,92

Tabla 3.15. Efecto de la relación sustrato catalizador en la hidrogenación de 1-hexeno con el catalizador bis[clorotris(trifenilfosfina)]rutenio(II)

Complejo $\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_6$ Variable(relación S/C)					
Relación(S/C)	1-hexeno	Hexano	Cis-2-hexeno	Trans-2-hexeno	%Conversión
600/1	1	99	0	0	99
700/1	1	99	0	0	99
800/1	1	99	0	0	99
900/1	1	99	0	0	99
1000/1	1	99	0	0	99
2000/1	1	99	0	0	99
3000/1	66,94	20,68	5,78	6,6	33.06

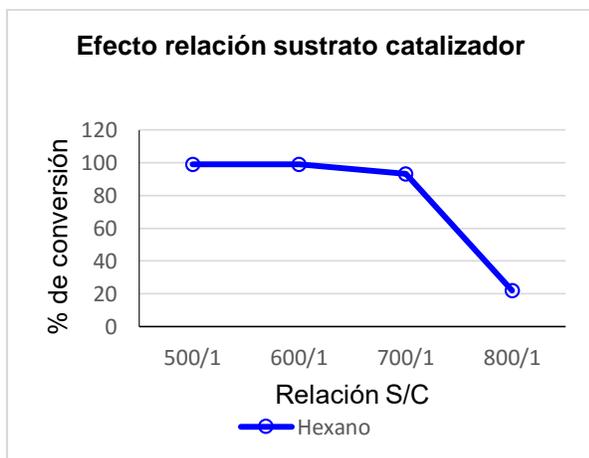


Figura 3.10. Efecto de la relación sustrato catalizador en la hidrogenación de 1-hexeno con el catalizador tricloro(nitrosil)bis[trifenilfosfina]rutenio(II).

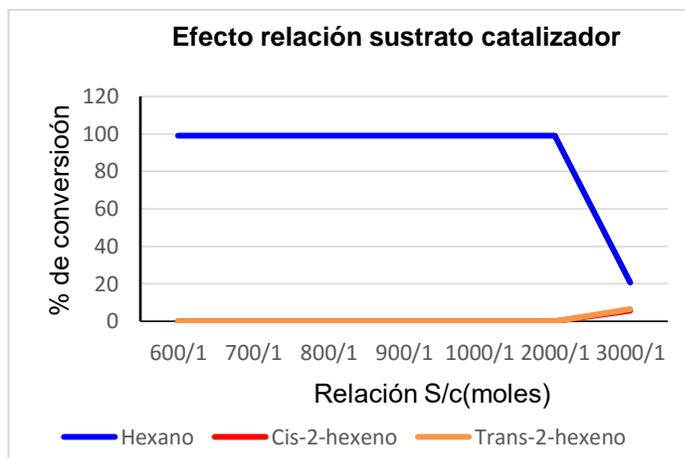


Figura 3.11. Efecto de la relación sustrato catalizador en la hidrogenación de 1-hexeno con el catalizador bis[clorotris(trifenilfosfina)]rutenio(II).

Tabla 3.16. Quimioselectividad del catalizador bis[clorotris(trifenilfosfina)]rutenio(II) variando la relación sustrato catalizador

Isómeros <i>cis</i> y <i>trans</i> 2-hexeno	37,45%
Hexano	62,55%

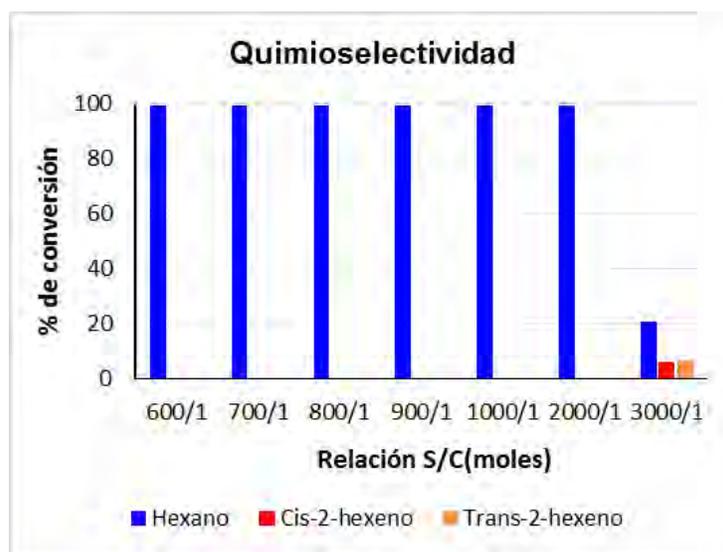


Figura 3.12. Efecto de la relación sustrato catalizador en la hidrogenación de 1-hexeno con el catalizador bis[clorotris(trifenilfosfina)]rutenio(II).

2.5. Efecto del solvente

En el estudio del efecto del solvente es importante resaltar que ambos catalizadores tuvieron un comportamiento similar; para el caso de los solventes tolueno, etanol y THF se observó la conversión total del sustrato, mientras que para el acetonitrilo no se apreció reacción alguna, esto se atribuye a que el acetonitrilo tiene la capacidad de coordinar al centro metálico e impedir la adición del hidrogeno o del sustrato y en consecuencia no permite que se formen las especies activas en el sistema, bloqueando la reacción de hidrogenación. Por otro lado, el efecto de difusión también juega un papel importante en las reacciones catalíticas; por ejemplo para el caso particular del THF y acetonitrilo la energía de solvatación del sustrato es $\Delta H_{solv(THF)}$ -5.22KJ/mol y $\Delta H_{solv(acetonitrilo)}$ -6.21 KJ/mol respectivamente, y al ser mayor para el THF genera una solvatación menos efectiva, permitiendo que moléculas del sustrato difundan de mejor manera hacia el catalizador, mientras que para el caso del acetonitrilo la energía es menor, lo cual genera estabilidad en el sustrato solvatado por el acetonitrilo haciendo difícil la difusión de moléculas de sustrato hacia el catalizador. Así mismo, para el caso de los solventes tolueno, etanol y THF bajo las condiciones óptimas de reacción, los dos catalizadores son quimioespecíficos.

Las energías de solvatación fueron calculadas por diferencia entre la entalpia de formación del compuesto solvatado (como un continuo) y la entalpia de formación del sustrato no solvatado, con la interfaz de cálculo MOPAC2012 empleando el método semiempírico PM7^[52].

Tabla 3.17. Condiciones de reacción

Condiciones	Complejo I	Complejo II
Tiempo	90min	15min
Presión	600psi	100psi
Temperatura	60 °C	60°C
Relación S/C	600:1(0,4mL de 1-hexeno(S)= 3,2mmol y 5mg de catalizador= 6,56 ⁻³ mmol)	2000:1(0.3mL de 1- hexeno=2,6mmol y 10mg del catalizador=0,0052mmol)

2.6. Efecto del exceso de ligando (C/L)

El estudio del exceso de ligando para el catalizador I muestra que el catalizador es quimioselectivo hacia la formación del producto (hexano) tabla 3.19 y figura 3.13; en la relación 1:0,5 C/L el catalizador convierte 71.30% de hexano y se forman los isómeros *cis*- y *trans*- 2-hexeno, en la relación C/L 1:1 se tiene una conversión de 96.9% de hexano y solo se forma el isómero *cis*- (producto cinético). Posteriormente al aumentar la cantidad de ligando trifenilfosfina no se obtiene conversión del sustrato lo cual se refleja en la figura 3.14 con un descenso de la curva.

Por otro lado, el exceso de ligando para el catalizador II da como resultado que la adición de trifenilfosfina favorece la quimioselectividad en todos los casos del complejo hacia la formación del producto hidrogenado y a su vez también se tiene la formación de los isómeros *cis*- y *trans*-2-hexeno como se observa en la tabla 3.21 y figura 3.15; al aumentar la cantidad de trifenilfosfina se observó la formación solo del isómero *trans*-2-hexeno y no del producto cinético *cis*-2-hexeno y a su vez la actividad del catalizador disminuye como se observa en la figura 3.16 con un descenso en la curva. La formación solo del isómero *trans*-2-hexeno puede atribuirse a que debido a la trifenilfosfina se genera cierto impedimento estérico el cual favorece a la conformación del isómero *trans*-, este hecho cumple con la regla de Markonikoff, donde en la migración de un hidruro este se une al átomo de carbono del doble o triple enlace con el mayor número de hidrógenos^[53]. Por otra parte, en la reacción inversa (abstracción del hidrógeno β), ver figura 3.18, debido al exceso de fosfina la conformación más estable será la del isómero *trans*-2-hexeno debido al impedimento estérico que esta ofrece.

La actividad de ambos catalizadores disminuye a medida que se aumenta la cantidad de ligando, este hecho puede atribuirse al impedimento estérico por parte del ligando trifenilfosfina y además el equilibrio se ve dirigido hacia la formación del precursor catalítico, impidiendo la disociación del ligando trifenilfosfina para dejar una vacante y permitir así la inserción del sustrato 1-hexeno en el catalizador, otro factor a tomar en cuenta es que al aumentar la cantidad del ligando puede verse

afectado cinéticamente el paso de la migración del hidruro para dar la formación del hexano debido a el impedimento estérico de la trifenilfosfina.

Tabla 3.18. Condiciones de reacción

Condiciones	Complejo I	Complejo II
Tiempo	90min	15min
Presión	600psi	100psi
Temperatura	60 °C	60°C
Relación S/C	600:1(0,4mL de 1-hexeno(S)= 3,2mmol y 5mg de catalizador= 6,56 ⁻³ mmol)	2000:1(0.3mL de 1- hexeno=2,6mmol y 10mg del catalizador=0,0052mmol)
Solvente	Tolueno	Tolueno

Tabla 3.19. Quimioselectividad del catalizador tricloro(nitrosil)bis[trifenilfosfina]rutenio(II) variando el exceso de ligando trifenilfosfina

Relación C/L(moles)	Isómeros <i>cis</i> y <i>trans</i> 2-hexeno	Hexano
1/0,5	28,70%	71,30%
1/1	3,1%	96,9%
1/1,5	0	0
1/2	0	0

Tabla 3.20. Efecto del exceso de ligando trifenilfosfina para la hidrogenación del 1-hexeno con el catalizador tricloro(nitrosil)bis[trifenilfosfina]rutenio(II)

Complejo RuNOCl ₃ (PPh ₃) ₂ Variable (exceso de ligando)C/L					
Relación C/L (moles)	1-hexeno	Hexano	Cis-2-hexeno	Trans-2-hexeno	%Conversión
1 mol/0,5	45,38	38,94	10,4	5,28	54,62
1mol/1	57,23	41,45	1,32	0	42,77
1mol/1,5	100	0	0	0	0
1mol/2	100	0	0	0	0

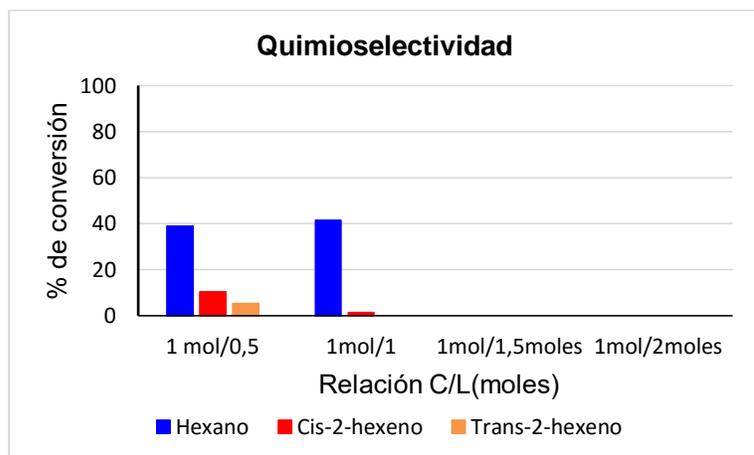


Figura 3.13. Efecto del exceso de ligando trifenilfosfina para la hidrogenación del 1-hexeno con el catalizador tricloro(nitrosil)bis[trifenilfosfina]rutenio(II).

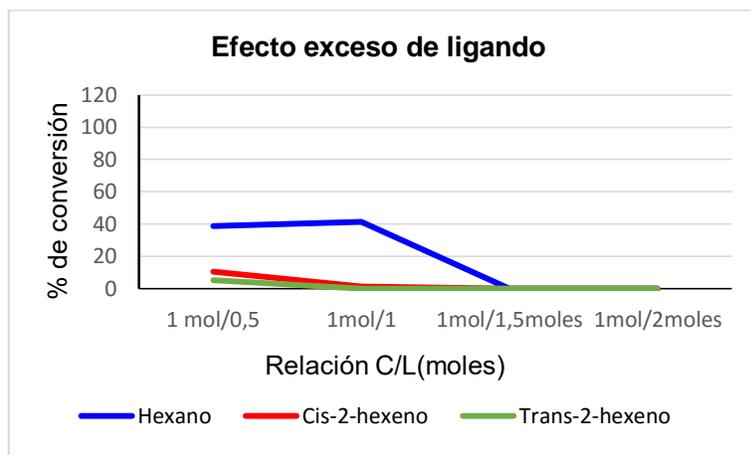


Figura 3.14. Efecto del exceso de ligando trifenilfosfina para la hidrogenación del 1-hexeno con el catalizador tricloro(nitrosil)bis[trifenilfosfina]rutenio(II).

Tabla 3.21. Quimioselectividad del catalizador bis[clorotris(trifenilfosfina)]rutenio(II) variando el exceso de ligando trifenilfosfina

Relación C/L(moles)	Isómeros <i>cis</i> y <i>trans</i> 2-hexeno	Hexano
1/0,5	43,2%	56,8%
1/1	4,3%	95,7%
1/1,5	7%	93%
1/2	0	0

Tabla 3.22. Efecto del exceso de ligando trifenilfosfina para la hidrogenación del 1-hexeno con el catalizador bis[clorotris(trifenilfosfina)]rutenio(II)

Complejo $Ru_2Cl_2(PPh_3)_6$ Variable (exceso de ligando)C/L					
Relación C/L (moles)	1-hexeno	Hexano	Cis-2-hexeno	Trans-2-hexeno	%Conversión
1 mol/0,5mol	84,64	8,72	3,67	2,97	15,36
1mol/1mol	42,48	55,02	0	2,5	57,52
1mol/1,5moles	92,8	7,2	0	0	7,2
1mol/2moles	99	0	0	0	0

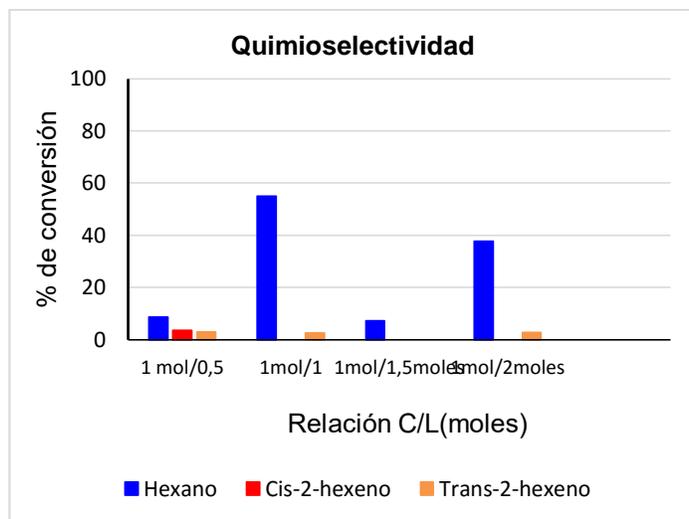


Figura 3.15. Efecto del exceso de ligando trifenilfosfina para la hidrogenación del 1-hexeno con el catalizador bis[clorotris(trifenilfosfina)]rutenio(II).

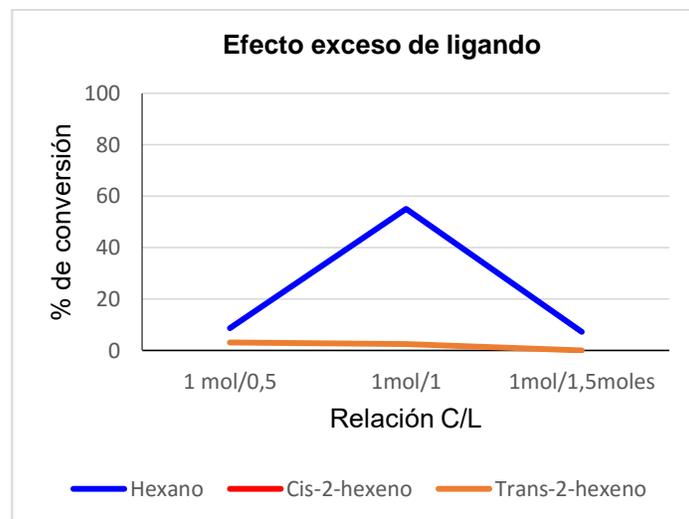


Figura 3.16. Efecto del exceso de ligando trifenilfosfina para la hidrogenación del 1-hexeno con el catalizador bis[clorotris(trifenilfosfina)]rutenio(II).

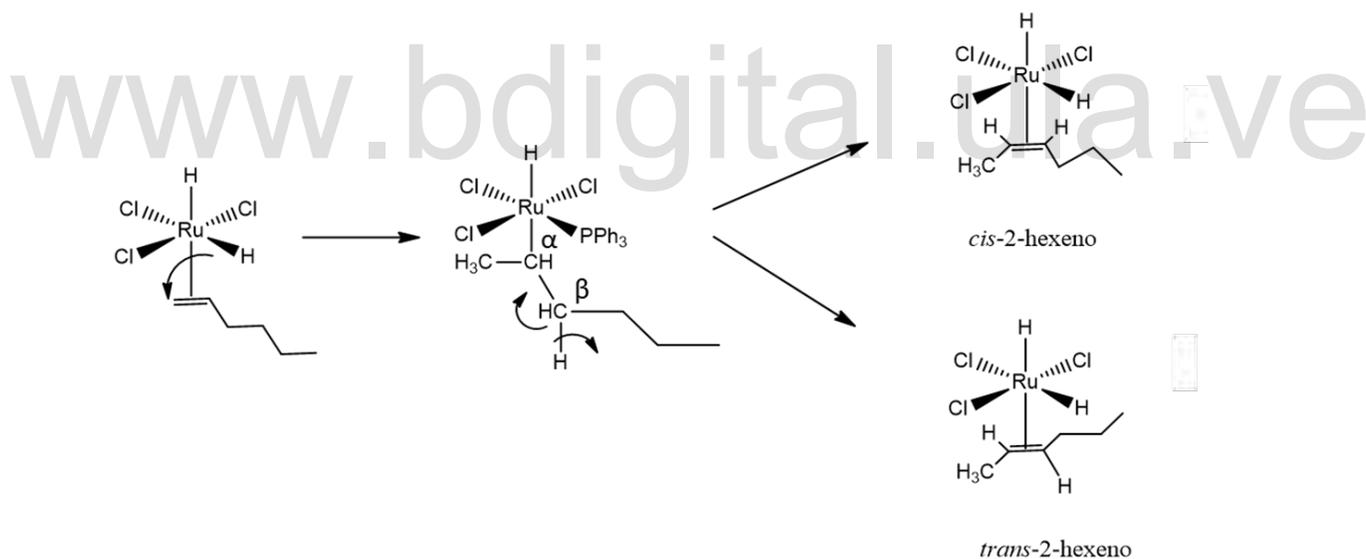


Figura 3.17. Reacción de isomerización del 1-hexeno.

2.7. Prueba de la gota de mercurio

La prueba de la gota de mercurio se realizó con la finalidad de demostrar la homogeneidad del sistema de reacción, con esta prueba es posible determinar si el

ciclo catalítico es llevado a cabo por el complejo de rutenio, por rutenio metálico o incluso nanopartículas ya que el mercurio tiene la capacidad de amalgamar las partículas metálicas y así verificar si la reacción es llevada a cabo por el complejo de coordinación.

La reacción con la gota de mercurio se realizó en las condiciones óptimas para ambos catalizadores (tabla 3.23) y se agrega una gota de mercurio con una pipeta pasteur.

En la tabla 3.24 se observa como resultado que el porcentaje de conversión de 1-hexeno no cambia con la adición de la gota de mercurio, lo cual comprueba que la reacción es llevada a cabo mediante el complejo de coordinación y no por partículas metálicas de rutenio.

Tabla 3.23. Condiciones de reacción

Condiciones	Complejo I	Complejo II
Tiempo	90min	15min
Presión	600psi	100psi
Temperatura	60 °C	60°C
Relación S/C	600:1(0,4mL de 1-hexeno(S)= 3,2mmol y 5mg de catalizador= $6,56 \cdot 10^{-3}$ mmol)	2000:1(0.3mL de 1-hexeno=2,6mmol y 10mg del catalizador=0,0052mmol)
Solvente	Tolueno	Tolueno

Tabla 3.24. Prueba de la gota de mercurio para el complejo tricloro(nitrosil)bis[trifenilfosfina]rutenio(II) y bis[clorotris(trifenilfosfina)]rutenio(II)

Complejo	Sin mercurio		Con mercurio	
	Sustrato	Producto	Sustrato	Producto
I	1-hexeno 	Hexano 99%	1-hexeno	Hexano 99%
II	1-hexeno	Hexano 99%	1-hexeno	Hexano 99%

2.8. Hidrogenación usando ciclohexeno con el catalizador tricloro(nitrosil)bis[trifenilfosfina]rutenio(II) ($\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$)

La reacción de hidrogenación del ciclohexeno se realizó en las condiciones óptimas de reacción para el catalizador tricloro(nitrosil)bis[trifenilfosfina]rutenio(II), y

no se obtuvo reacción alguna, hecho que se puede atribuir a que el sustrato ciclohexeno se encuentra impedido estéricamente en comparación con el sustrato 1-hexeno que es una molécula lineal. Es importante destacar que la hidrogenación con el sustrato ciclohexeno es posible que se lleve a cabo si la reacción se realiza en condiciones más severas como lo reportado por Díaz y colaboradores (2013).

2.9. Hidrogenación usando ciclohexeno con el catalizador bis[clorotris(trifenilfosfina)]rutenio(II) ($\text{Ru}_2\text{C}_{12}(\text{PPh}_3)_6$)

La reacción de hidrogenación del ciclohexeno con el catalizador bis[clorotris(trifenilfosfina)]rutenio(II), se realizó en las condiciones óptimas de reacción. En la tabla 3.25 se observa que el complejo convierte 29,60%, siendo activo para la hidrogenación de sustratos más impedidos. Al comparar este resultado con el catalizador I, es importante destacar que este resultado nos apunta a que el catalizador II es mejor hidrogenando sustratos más impedidos que I bajo estas condiciones.

Tabla 3.25. Hidrogenación del ciclohexeno usando el catalizador bis[clorotris(trifenilfosfina)]rutenio(II)

Sustrato	Producto hexano
Ciclohexano	29,60%

3.0. Actividad del catalizador tricloro(nitrosil)bis[trifenilfosfina]rutenio(II) para la hidrogenación del 1-hexeno en medio homogéneo.

En la tabla 3.26 se tienen los resultados del TON y TOF para el catalizador $\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$, donde se observa que este es capaz de convertir una alta cantidad de sustrato por mol de catalizador y además la velocidad de conversión es alta, en comparación con el trabajo reportado por Suárez y colaboradores (2011)^[48] los cuales obtuvieron como resultado un TON de 296 y TOF 12 h^{-1} para un complejo de rutenio(II).

Tabla 3.26. Actividad del catalizador tricloro(nitrosil)bis[trifenilfosfina]rutenio(II)

Complejo	TON	TOF h ⁻¹
RuCl ₃ (NO)(PPh ₃) ₂	592	394,5

3.1. Actividad del catalizador bis[clorotris(trifenilfosfina)]rutenio(II) para la hidrogenación del 1-hexeno en medio homogéneo.

En la tabla 3.27 se tienen los resultados del TON y TOF para el catalizador Ru₂Cl₂(PPh₃)₆ en condiciones óptimas de reacción. Se observa que el catalizador es capaz de convertir una alta cantidad de sustrato por mol de catalizador y además la velocidad de conversión es mucho más alta en comparación con el catalizador I así como también al comparar la actividad de este catalizador con los estudios realizados por Suárez y colaboradores^[48] los cuales obtuvieron como resultado un TON de 296 y TOF 12 h⁻¹ para un complejo de rutenio(II); se tiene que el catalizador II es más activo y por ende es mejor que los antes mencionado.

Tabla 3.27. Actividad del catalizador bis[cloro(tris(trifenilfosfina)]rutenio(II)

Complejo	TON	TOF h ⁻¹
Ru ₂ Cl ₂ (PPh ₃) ₆	1896,6	7586,7

4. Aproximación al ciclo catalítico propuesto para la hidrogenación del 1-hexeno, empleando como catalizador el complejo tricloro(nitrosil)bis[trifenilfosfina]rutenio(II).

El ciclo catalítico propuesto (figura 4.1) está basado en cálculos computacionales que se realizaron con la interfaz de cálculo MOPAC2012 y Spartan 2014, empleando los métodos semiempíricos PM7 y PM6 respectivamente. Se calcularon los calores de formación de cada una de las especies involucradas en los pasos del ciclo catalítico propuesto, con el objetivo de calcular el balance energético en el ciclo catalítico, los cuales se muestran a continuación:

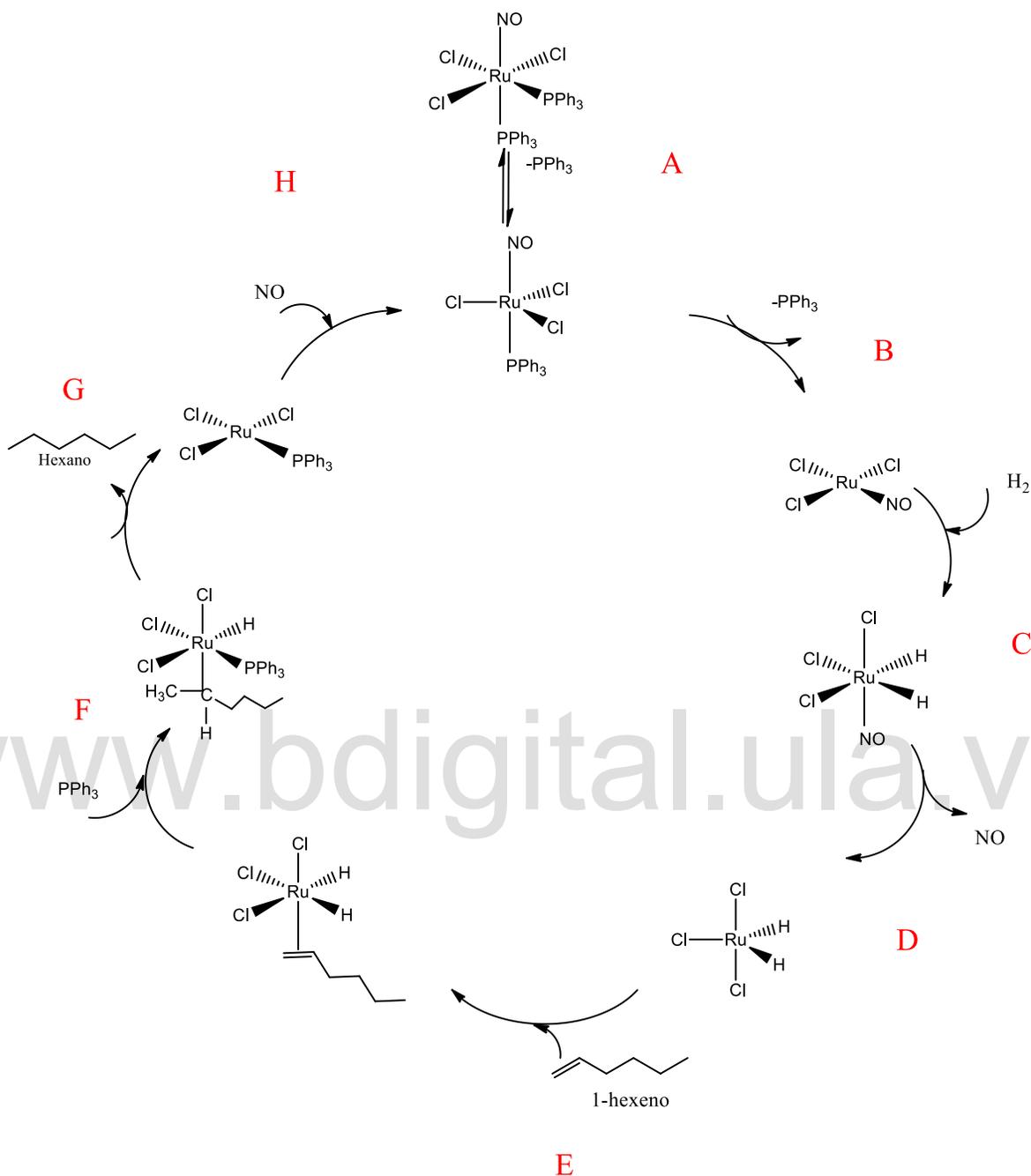
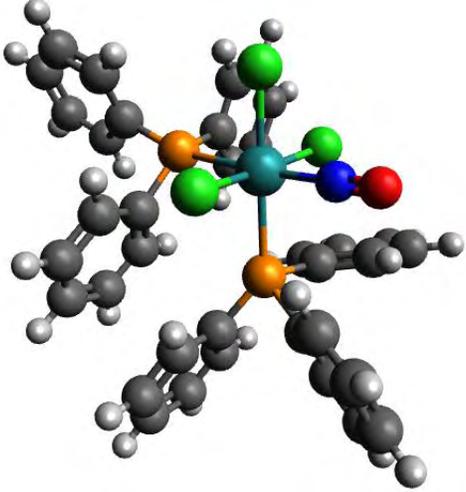
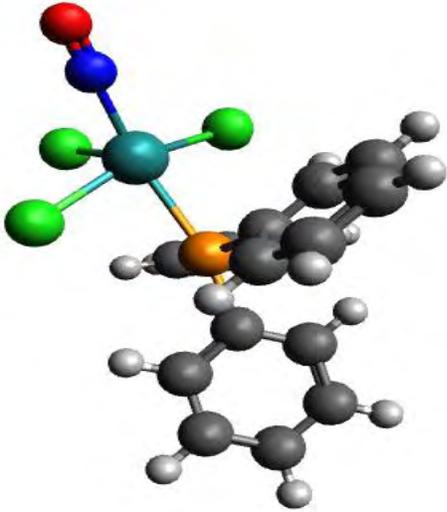
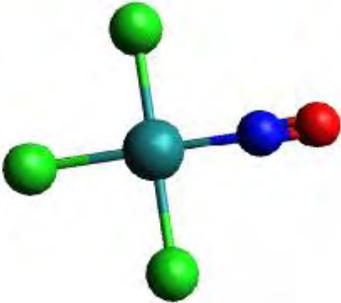
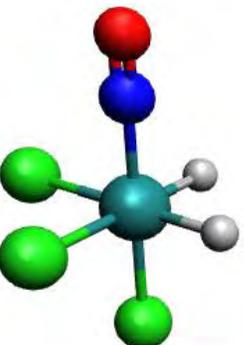
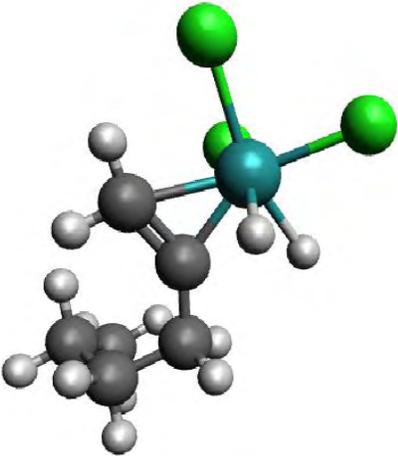
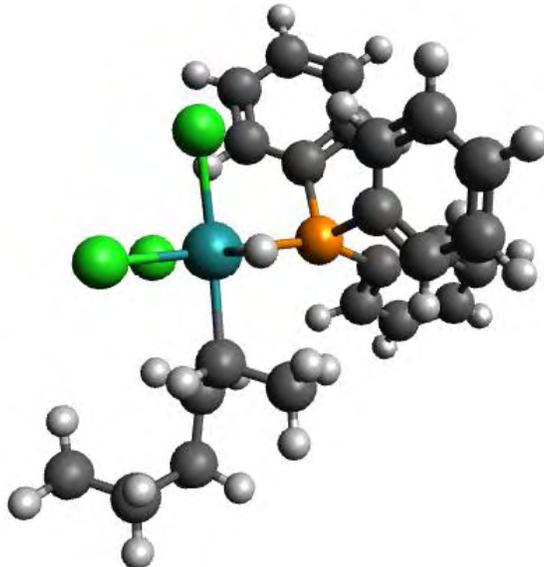
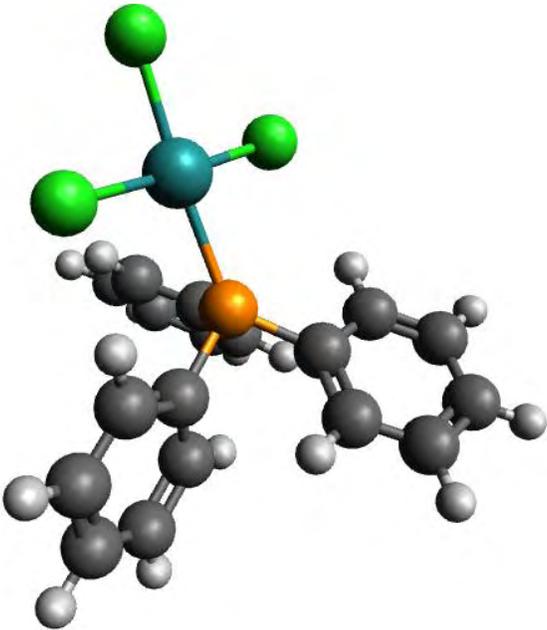
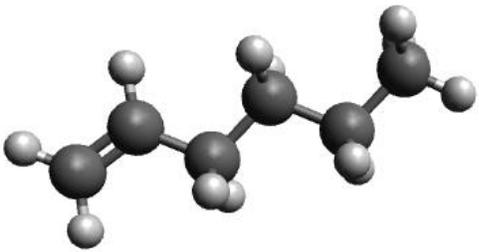
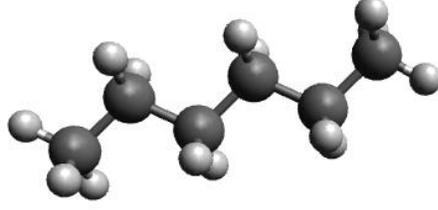


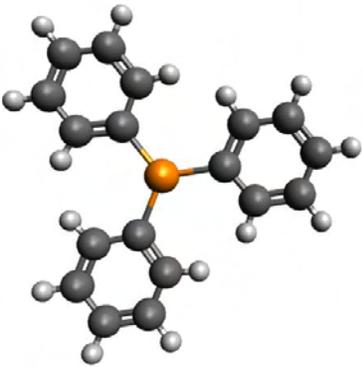
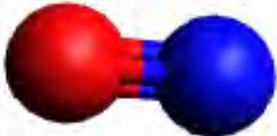
Figura 4. 1. Propuesta de ciclo catalítico para la hidrogenación del 1-hexeno empleando como cataizador el complejo tricloro(nitrosil)bis[trifenilfosfina]rutenio(II)

Estructura de mínima energía	Calor de formación con el método semiempírico PM6	Calor de formación con el método semiempírico PM7
 <p data-bbox="293 911 870 1003">Figura 4.2. Estructura de mínima energía para el precursor catalítico mer-tricloro(nitrosil)bis[trifenilfosfina]rutenio(II)</p>	$\Delta H_f = 929,09 \text{ KJ/mol}$	$\Delta H_f = -353,28 \text{ KJ/mol}$
 <p data-bbox="261 1629 911 1692">Figura 4.3. Estructura de mínima energía para el catalizador mer-tricloro(nitrosil)[trifenilfosfina]rutenio(II)</p>	$\Delta H_f = 812,13 \text{ KJ/mol}$	$\Delta H_f = -208,57 \text{ KJ/mol}$

 <p>Figura 4.4. Estructura de mínima energía para el complejo coordinativamente insaturado tricloro(nitrosil)rutenio(II)</p>	$\Delta H_f = -135,82 \text{ KJ/mol}$	$\Delta H_f = 4,04 \text{ KJ/mol}$
 <p>Figura 4.5. Estructura de mínima energía para el complejo triclorodihidruo(nitrosil)rutenio(IV)</p>	$\Delta H_f = 74,99 \text{ KJ/mol}$	$\Delta H_f = -270,01 \text{ KJ/mol}$
 <p>Figura 4.6. Estructura de mínima energía para el complejo triclorodihidruorutenio(III)</p>	$\Delta H_f = 31,06 \text{ KJ/mol}$	$\Delta H_f = -310,74 \text{ KJ/mol}$

 <p>Figura 4.7. Estructura de mínima energía para el complejo triclorodihidruro(2-hexeno)rutenio(V)</p>	$\Delta H = 407,41 \text{ KJ/mol}$	$\Delta H = -422,30 \text{ KJ/mol}$
 <p>Figura 4.8. Estructura de mínima energía para el complejo triclorohidrurotrifenilfosfina(σ-alkilo)rutenio(IV)</p>	$\Delta H = -103,3 \text{ KJ/mol}$	$\Delta H = -471,05 \text{ KJ/mol}$

 <p>Figura 4.9. Estructura de mínima energía para el complejo tricloro(trifenilfosfina)rutenio(III)</p>	$\Delta H_f = 374,89 \text{ KJ/mol}$	$\Delta H_f = -284,61 \text{ KJ/mol}$
 <p>Figura 4.10. Estructura de mínima energía para el 1-hexeno</p>	$\Delta H_f = -150,81 \text{ KJ/mol}$	$\Delta H_f = -43,68 \text{ KJ/mol}$
 <p>Figura 4.11. Estructura de mínima energía para el hexano</p>	$\Delta H_f = 150,83 \text{ KJ/mol}$	$\Delta H_f = 160,47 \text{ KJ/mol}$

 <p>Figura 4.12. Estructura de mínima energía para el ligando trifenílfosfina</p>	$\Delta H_f = 282,20 \text{ KJ/mol}$	$\Delta H_f = 305,58 \text{ KJ/mol}$
 <p>Figura 4.13. Estructura de mínima energía para el ligando nitrosilo</p>	$\Delta H_f = 1039,95 \text{ KJ/mol}$	$\Delta H_f = 1027,39 \text{ KJ/mol}$

4.1. Semireacciones de los intermediarios formados en el ciclo catalítico propuesto con el método semi-empírico PM7

A. $\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2 \longrightarrow \text{RuCl}_3(\text{NO})\text{PPh}_3 + \text{PPh}_3$		
$\Delta H_f = -353,28 \text{ KJ/mol}$	$\Delta H_f = -208,57 \text{ KJ/mol}$	$\Delta H_f = 305,58 \text{ KJ/mol}$
$\Delta H_{rx} = (\Delta H_{f,\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3\text{PPh}_3} + \Delta H_{f,\text{PPh}_3}) - \Delta H_{f,\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2} = 450,26 \text{ KJ/mol}$		
B. $\text{RuCl}_3(\text{NO})\text{PPh}_3 \longrightarrow \text{RuCl}_3(\text{NO}) + \text{PPh}_3$		
$\Delta H_f = 208,57 \text{ KJ/mol}$	$\Delta H_f = 4,04 \text{ KJ/mol}$	$\Delta H_f = 305,58 \text{ KJ/mol}$
$\Delta H_{rx} = 518,19 \text{ KJ/mol}$		
C. $\text{RuCl}_3(\text{NO}) + \text{H}_2 \longrightarrow \text{RuCl}_3(\text{NO})\text{H}_2$		
$\Delta H_f = 4,04 \text{ KJ/mol} + \Delta H_f = 0 \text{ KJ/mol}$	$\Delta H_f = -270,01 \text{ KJ/mol}$	

$\Delta H_{rx} = -274,05 \text{ KJ/mol}$		
D. $\text{RuCl}_3(\text{NO})\text{H}_2 \longrightarrow \text{RuCl}_3\text{H}_2 + \text{NO}$		
$\Delta H_f = -270,01 \text{ KJ/mol}$	$\Delta H_f = -310,74 \text{ KJ/mol}$	$\Delta H_f = 1027,39 \text{ KJ/mol}$
$\Delta H_{rx} = 986,66 \text{ KJ/mol}$		
E. $\text{RuCl}_3\text{H}_2 + 1\text{-hexeno} \longrightarrow \text{RuCl}_3\text{H}_2(\pi\text{-1-hexeno})$		
$\Delta H_f = -310,74 \text{ KJ/mol}$	$\Delta H_f = -43,68 \text{ KJ/mol}$	$\Delta H_f = -422,30 \text{ KJ/mol}$
$\Delta H_{rx} = -67,88 \text{ KJ/mol}$		
F. $\text{RuCl}_3\text{H}_2(\pi\text{-1-hexeno}) + \text{PPh}_3 \longrightarrow \text{RuCl}_3\text{H}(\text{PPh}_3)(\sigma\text{-alquilo})$		
$\Delta H_f = -422,30 \text{ KJ/mol}$	$\Delta H_f = 305,58 \text{ KJ/mol}$	$\Delta H_f = -471,05 \text{ KJ/mol}$
$\Delta H_{rx} = -354,33 \text{ KJ/mol}$		
G. $\text{RuCl}_3\text{H}(\text{PPh}_3)(\sigma\text{-alquilo}) \longrightarrow \text{RuCl}_3(\text{PPh}_3) + \text{n-hexano}$ (producto de hidrogenación)		
$\Delta H_f = -471,05 \text{ KJ/mol}$	$\Delta H_f = -284,16 \text{ KJ/mol}$	$\Delta H_f = -160,47 \text{ KJ/mol}$
$\Delta H_{rx} = 26,42 \text{ KJ/mol}$		
H. $\text{RuCl}_3(\text{PPh}_3) + \text{NO} \longrightarrow \text{RuCl}_3(\text{NO})\text{PPh}_3$ (regeneración del catalizador)		
$\Delta H_f = -284,16 \text{ KJ/mol}$	$\Delta H_f = 1027,39 \text{ KJ/mol}$	$\Delta H_f = -208,57 \text{ KJ/mol}$
$\Delta H_{rx} = -951,8 \text{ KJ/mol}$		
Calor de formación total = -116,79 KJ/mol		

Tabla 4.1. Entalpías de reacción con los métodos semiempíricos PM6 y PM7

ΔH_f para cada intermediario con el método semiempírico PM6 KJ/mol	ΔH_f para cada intermediario con el método semiempírico PM7 KJ/mol	Etapa
165,29	450,26	A
-665,75	518,19	B
210,81	-274,05	C
996,02	986,66	D
-287,66	-67,88	D
21,91	-354,33	E
327,36	26,2	F
-602,71	-951,8	G

En la tabla 4.1 se aprecian los resultados por los diferentes métodos semiempíricos para los que se calculó la entalpía de formación de cada intermediario en las reacciones del ciclo catalítico para la hidrogenación del 1-hexeno, observando que ambos métodos discrepan uno del otro, esto concuerda con la literatura que indica que el método PM6 se ha reparametrizado a PM7, utilizando datos teóricos y experimentales de unos 9000 compuestos conduciendo a mejores calores de formación, mejores geometrías y mejor descripción del enlace de hidrógeno. Con base en lo anterior, se puede concluir que el mejor perfil energético de la propuesta del ciclo catalítico es el calculado con el método PM7, ya que el error intrínseco asociado a este último es menor respecto del método PM6^[54].

4.2. Perfil energético del ciclo propuesto en función de entalpías de formación de intermediarios

En función de las energías calculadas se desarrolló un perfil energético para la hidrogenación del sustrato 1-hexeno empleando como catalizador el complejo tricloro(nitrosil)bis[trifnifosfina]rutenio(II). El perfil energético del ciclo (figura 4.14), establece que la etapa energéticamente menos favorable termodinámicamente es la etapa 4 que conduce a la formación del intermediario donde ocurre la disociación del ligando nitrosilo para generar una vacante en la esfera de coordinación del metal y así, dar paso a la inserción de la olefina 986,66KJ/mol. Por otro lado, no se determinaron estados de transición puesto que es de suponer que las reacciones

llevadas a cabo en el ciclo no ocurren mediante un mecanismo S_{n2} , es decir, no es una reacción concertada, puesto que durante el ciclo catalítico se forman intermediarios los cuales pueden ser estabilizados por moléculas de sustrato, solvente o ligandos, permitiendo así suponer que las reacciones llevadas a cabo en el ciclo son del tipo S_{n1} , para el cual se tiene la formación de intermediarios para posteriormente generar los productos. El calor de formación del ciclo es de $-116,79\text{KJ/mol}$. Puesto que la energía libre de Gibbs se define como $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, el hecho de que el ciclo sea exotérmico garantiza que el proceso sea espontáneo. Experimentalmente este resultado coincide con el hecho de que en condiciones suaves es posible observar conversión.

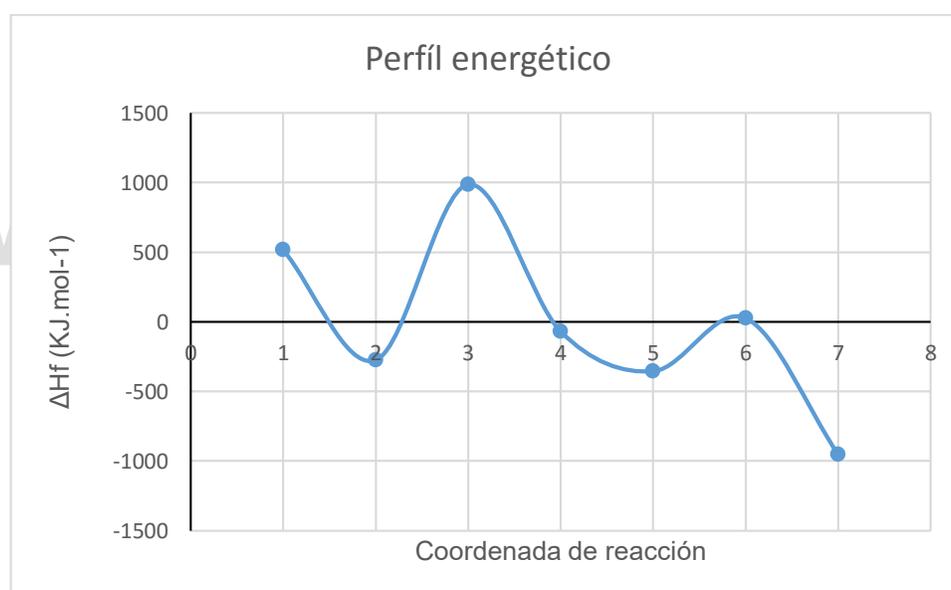


Figura 4.14. Perfíl energético del ciclo propuesto

4.3. Mecanismo propuesto con base en cálculos computacionales para la hidrogenación del 1-hexeno, empleando como catalizador el complejo tricloro(nitrosil)bis[trifenilfosfina]rutenio(II)

La reacción catalítica supone el uso del precursor tricloro(nitrosil)bis[trifenilfosfina]rutenio(II), el cual tiene dos posibles configuraciones, *trans*- a la fosfina para labilizar el enlace Ru-P, de manera tradicional es de esperarse que la fosfina se encuentre en posición *trans*- al cloro debido a su carácter electronegativo, pero, se encontró que el nitrosilo por ser un ligando deficiente de electrones e inestable polariza más el enlace Ru-P permitiendo así la disociación de la trifenilfosfina con más facilidad. La pérdida del ligando trifenilfosfina genera un cambio en la geometría del complejo que inicialmente era octaédrico para cambiar a bipirámide trigonal; este estado está caracterizado por un calor de formación de 450,26 KJ/mol (etapa A), posteriormente ocurre la disociación de otro ligando trifenilfosfina para generar un complejo de geometría plano cuadrado el cual tiene una energía de formación de 518,19 KJ/mol, generando un complejo coordinativamente insaturado (etapa B), para dar paso a la adición oxidativa en la posición *cis*- la cual favorece la migración del hidruro cuando ocurra la inserción de la olefina; y así formar un complejo dihidruro de simetría octaédrica, aumentando en dos el número de oxidación del metal de Ru(II) a Ru(IV), con una energía de -274,05 KJ/mol (etapa C); seguidamente se pierde el ligando nitrosilo para generar un complejo con geometría bipirámide trigonal el cual tiene una vacante para la inserción del 1-hexeno en la esfera de coordinación del metal el cual tiene una energía de 986,66 KJ/mol (etapa D); una vez la olefina se encuentra en la esfera de coordinación del metal se forma un intermediario enlazado vía π , que está posee una energía de -67,88KJ/mol (etapa E); en este punto es posible que se lleven a cabo reacciones de competencia: hidrogenación del 1-hexeno o la isomerización del mismo. Para el primer caso, la migración del hidruro genera un complejo σ - alquilo y a su vez ocurre la inserción de un ligando trifenilfosfina con una energía de -354,33KJ/mol (etapa F); posteriormente ocurre la eliminación reductiva del alcano que a su vez implica la pérdida del segundo hidruro y se genera un complejo de simetría plano cuadrado con una energía de 26,42KJ/mol (etapa G).

Finalmente se inserta el ligando nitrosilo para dar paso a la regeneración del catalizador, con una energía de $-951,8\text{KJ/mol}$ y así continuar con el ciclo (etapa H).

Para el segundo caso, donde ocurre la isomerización, no se realizó el cálculo, pero se propone el mecanismo de isomerización acoplado al propuesto (figura 4.15), basado en la literatura. Partimos del paso donde migra el hidruro y forma el complejo σ -alquilo (etapa F) se disocia el ligando trifenilfosfina y seguidamente se abstrae el hidrógeno β ; seguidamente se tiene la formación de los isómeros *cis*-2-hexeno y *trans*-2.

Es importante resaltar que los cambios en la geometría de los intermediarios que se forman en el ciclo catalítico permiten conocer la estabilidad de los mismos, es decir, si son suficientemente estables para que se formen, pero lo suficientemente reactivos para continuar con las reacciones hasta la obtención de los productos.

www.bdigital.ula.ve

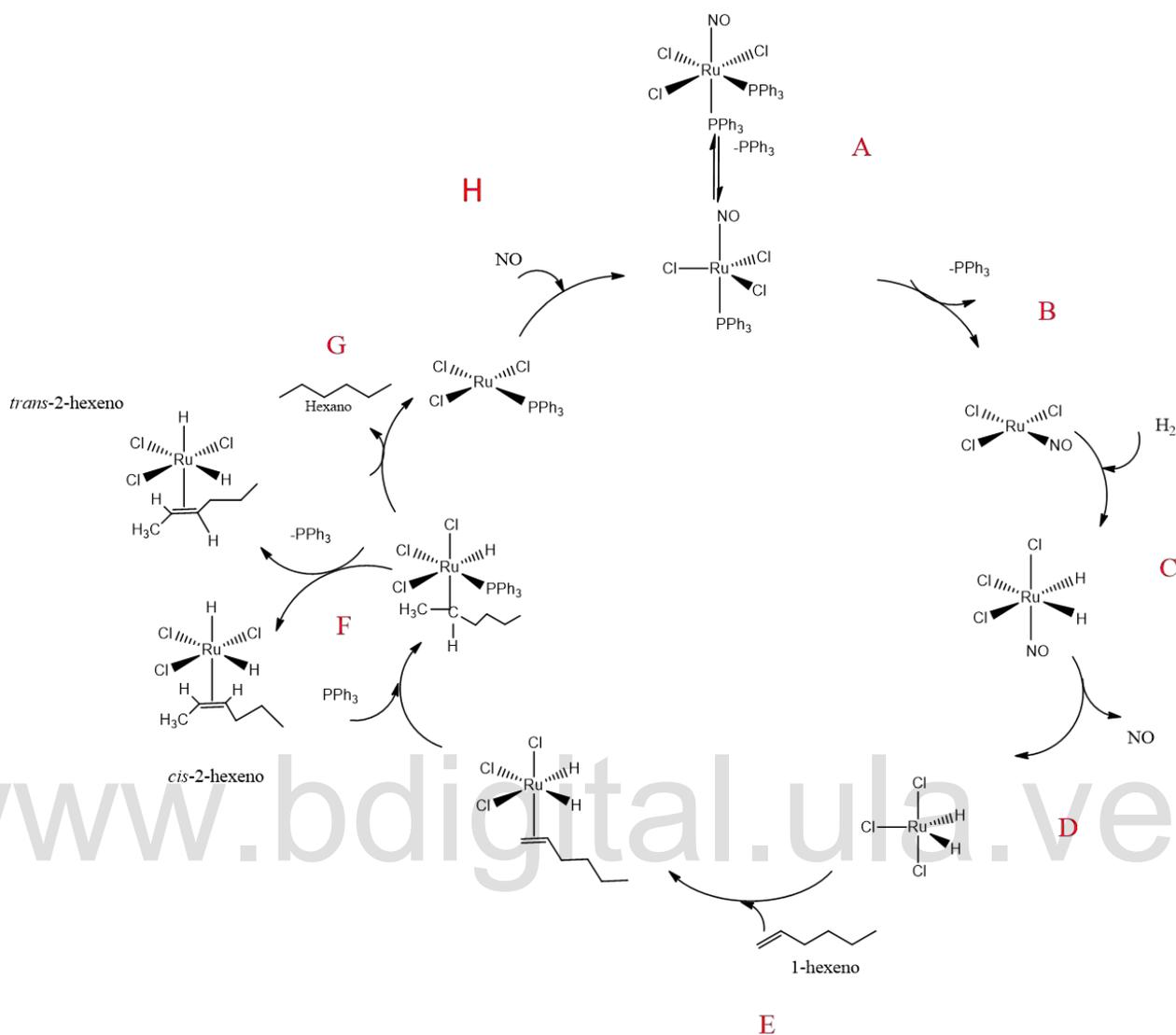


Figura 4.15. Ciclo propuesto para la hidrogenación del 1-hexeno empleando como catalizador el complejo tricloro(nitrosil)bis[trifenilfosfina]rutenio(II)

5. Conclusiones

1. Se confirmaron las estructuras mediante espectroscopia IR-FT de los complejos tricloro(nitrosil)bis[trifenilfosfina]rutenio(II) y bis[clorotris(trifenilfosfina)rutenio(II)].
2. Se optimizaron los parámetros: tiempo, temperatura, presión, relación sustrato/catalizador, efecto del solvente y exceso de ligando para los catalizadores de Ru(II). Los parámetros óptimos de reacción para el complejo tricloro(nitrosil)bis[trifenilfosfina]rutenio(II) son: tiempo 90min, temperatura 60°C, presión: 600psi, relación S/C: 600/1, solventes: tolueno, THF y etanol; y para el complejo bis[clorotris(trifenilfosfina)rutenio(II)] son: tiempo 15min, temperatura 60°C, presión 100psi, relación S/C 2000/1, solvente tolueno, etanol y THF.
3. El exceso de ligando trifenilfosfina disminuye la actividad de los catalizadores $\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$; $\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_6$; y cambia la selectividad de los mismos favoreciendo la formación de los isómeros *cis* y *trans*-2-hexeno.
4. La prueba de la gota de mercurio confirma que la reacción de hidrogenación se lleva a cabo por los catalizadores y no por partículas metálicas de rutenio.
5. Los catalizadores $\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$ y $\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_6$ tienen alta actividad y selectividad en condiciones suaves de reacción.
6. Se calculó el ciclo catalítico propuesto para la hidrogenación del 1-hexeno utilizando como catalizador el complejo tricloro(nitrosil)bis[trifenilfosfina]rutenio(II) por métodos semiempíricos PM6 y PM7 con las interfaces de cálculo Spartan'2014 y MOPAC2012 respectivamente.
7. Se determinó un perfil energético en función de entalpías de formación y etapas elementales, para el complejo tricloro(nitrosil)bis[trifenilfosfina]rutenio(II), basado en cálculos computacionales con la interfaz MOPAC2012 empleando el método semiempírico PM7, encontrándose además, que este método ofrece resultados con un error menor a aquellos calculados vía PM6.

6. Recomendaciones

1. Realizar pruebas catalíticas en sustratos más impedidos estéricamente con los complejos $\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$ y $\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_6$, para estudiar la actividad y selectividad.
2. Se recomienda realizar estudios cinéticos con los complejos de rutenio(II), a fin de establecer la ley de velocidad para ambos catalizadores.
3. Realizar los cálculos del ciclo propuesto empleando el método de la teoría del funcional de la densidad (DFT).
4. Proponer un ciclo catalítico con el complejo bis[clorotris(trifenilfosfina)rutenio(II)], basado en cálculos computacionales.

www.bdigital.ula.ve

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1].Jardine F, Osborn J, Wilkinson G, Young J. The Preparation and Properties of Tris(triphenylphosphine)halogenorhodium (I) and some reactions there of including Catalytic Homogeneous Hydrogenation of Olefins and Acetylenes and their derivates. J. Chem. Soc. 1966; A 1711-1732.
- [2].Kotz., Triechel., Weaver. Química y reactividad química. 6a ed. Editorial Thomson; 2006.
- [3].U.S. Climate Change Technology Program. Technology Options for the Near and Long Term. August 2005; 1.4-7.
- [4].Avery H.E. Cinética Química Básica y Mecanismos de Reacción. 1a ed.Editorial Reverté, S.A; 2002.
- [5].Barry L. Haymore and James A. Ibers. Comparison of Linear Nitrosyl and Singly Bent Aryldiaza Complexes of Ruthenium. Structures of $\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2$ and $\text{RuCl}_3(\text{p-NNC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2.\text{CH}_2\text{Cl}_2$. Inorganic Chemistry, Vol. 14, No. 12, 1975,3060-3070.
- [6].Orgel L. Introducción a la Química de Los Metales de Transición. Teoría de Campo Ligando. España: Editorial reverté S.A; 1975.
- [7].Murcia M. Síntesis, caracterización y actividad catalítica de los complejos de rutenio (II) con ligandos N-heterocíclicos de la familia de las acetilpiridinas. [Tesis
- [8].Rayner C. Química Inorgánica Descriptiva. México: Editorial Pearson; 2000.
- [9].Bennet M.A., Matheson T. W. Comprehensive Organometallic Chemistry.1966.
- [10].WebElements. Ruthenium: the essentials. Copyright 1993-2015 Mark Winter [The University of Sheffield and WebElements Ltd, UK
- [11].Shriver & Atkins. Química Inorgánica. 4a ed. Mc Graw Hill; 2008.
- [12].Bernate B. Síntesis de compuestos de coordinación dicarbonil bis(trifenilfosfina)molibdeno(0) con ligandos N-heterocíclicos.[Tesis
- [13].Tolman, C. A. Steric effects of phosphorus ligands in organometallic chemistry and homogeneous catalysis. Chem. Rev. 1977; 77 (3): 313-348.
- [14].James B. R.Homogeneous Catalysis by Ruthenium Complexes. et al. Inorg. Chem. Acta Rev. 1970; (1): 73-78.

- [15].Wang G., Andreasson V., Backvall, J. Aerobic oxidation of secondary alcohols via ruthenium-catalysed hydrogen transfer involving a new triple catalytic system. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 1994. 1034-1040.
- [16].Hayashi T., Akira O., Fukuyo E. *J. Am. Chem. Soc.* 1994. 116, 4221-4226.
- [17]. Wilkinson G., Stone F. G., Ebel E. W. *Comprehensive Organometallic Chemistry.* 1982; (4): 1-32.
- [18].Huheey J. *Química Inorgánica.* 4a ed. México:Oxford University Press; 1997.
- [19].Izquierdo M., Fernández F., De La Plaza M., Troitiño M. *Evolución Histórica de los Principios de la Química.* UNE..Edición digital Diciembre de 2013. (10.9.-10.9.1). 427-428.
- [20].Fuentes S., Diaz G. *Catalizadores ¿La piedra filosofal del siglo XX?* 1a ed. La Ciencia desde México:1988.[consultado 21 de octubre de 2015
- [21].Ecured. *Catálisis .Conocimiento con todos y para todos.* [Consultado el 22 de octubre de 2015
- [22].Christen H.R. *Química General e Inorganica* 1a ed. Editorial Reverté, S.A; 1986.
- [23].IUPAC. *Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book").* Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997).
- [24].Avery H.E. *Cinética Química Básica y Mecanismos de Reacción.* 1a ed. Editorial Reverté, S.A; 2002.
- [25].Contreras R.R. *Química Verde Haciendo química amigable con el medio ambiente.*1a ed. Venezuela: Editorial Litorama C.A; 2014.
- [26].Atkins de Paula. *Atkins Química Física* 8va ed. Editorial medica panamericana.
- [27].Bender M., Brubacher L. *Catálisis y Acción Enzimática.* 1a ed. Editorial Reverté, S.A; 1977.
- [28].Thomas J.M.,Thomas W.J. *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis.* Second, Completely Revised Edition.1970.
- [29].Piet W.N.M., Van Leeuwen. *Homogeneous Catalysis Understanding the Art.* Kluwer Academic Publishers.2004.

- [30].Hartley F.R., Vezey P.Adv. Orgnomet. Supported Metal Complexes. A New Generation of Catalyst, Chem. 1977.
- [31].Aguilar G, Blásquez S. Fundamentos de catálisis. 1a ed. México: Alfaomega grupo editorial; 2002.
- [32].Umile T.Catalysis for Sustainability. Goals, Changes and Impacts.CRC Press Taylor &Francis Group.
- [33].Noyori, R. (2002), "Asymmetric Catálisis: Ciencia y Oportunidades (Conferencia Nobel)", Angewandte Chemie International Edition 41 : 2008.
- [34].Wiley J. Encyclopedia of Catalysis Sons ed. Inc., 2007.
- [35].Shriver D.F., Atkins P.W., Langford C.H. Química Inorganica. Volumen 2. 2a ed. Editorial Reverté. S.A;2004.
- [36].Kotz., Triechel., Weaver. Química y reactividad química. 6a ed. Editorial Thomson.
- [37].Cundari T. R. The Application of Modern Computational Chemistry Methods to Organometallic Systems, Elsevier Ltd. All rights reserved.University of North Texas, Denton, TX, USA.2007.
- [38].Barry L. Haymore and James A. Ibers. Comparison of Linear Nitrosyl and Singly Bent Aryldiaza Complexes of Ruthenium. Structures of $\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2$ and $\text{RuCl}_3(\text{p-NNC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2$. CH_2Cl_2 . Inorganic Chemistry, Vol. 14, No. 12, 1975,3060-3070.
- [39].Harrod J.F, Ciccone S, and Halpern J. Can J. Chem. 1961.39,1372
- [40].Halman B, Mcgarvey B and Wilkinson. The preparation and reactions of hydridochlorotris(triphenylphosphine)ruthenium(II) including homogeneous catalytic hydrogenation of alk-1-enes. J Chem Soc (A). 1968; 3143-3150.
- [41].Connos C and Wilkinson. Selective homogeneous hydrogenation of alk-1-enes using hydridocarbonyltris(triphenylphosphine)rhodium(I) as catalyst. J. Chem. Soc (A).1968; 2665.
- [42].Lausarot P, Vaglio G, Valle M. Hydrogenation of pentynes catalyzed by substituted derivatives of $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}$ with phosphorus-donor ligands. Inorg. Chim.Acta 1979; 36-213.

- [43].Bernhardt W, Vahrenkamp H, Angew. Transition metals in organic synthesis: Hydroformylation, reduction and oxidation. Chem. Int. Ed. Eng.1984,24,381.
- [44].Bhaduri S, Sharma K, Mukesh D. Organometallic Compounds Containing Metal-Metal bonds. J Chem Soc. Dalton Trans.1990;1305.
- [45].Cuenú F, Lopéz A, Bolaños A. Hidrogenación de 1,5-cod e Hidroformilación de canfeno con complejos del tipo $[RuCl_2 (pph_3)_2 (n-ampy)_2]$
- [46].Fontal B, Hernández R, Suárez T, Reyes, Bellandi F. Catalysis studies of $Ru_3(CO)_{12}$ substituted with $PPh_2CH_2CH_2CH_2PPh_2$. Rev. Tec. Ing. Univ. Zulia. 1999; Vol. (22). NQ 2: 79-89.
- [47].Diaz J, Bellandi F, Fontal B, Reyes M, Suarez T, Contreras R, Rivas E, Fonseca Y, Cancines P. Síntesis de cúmulos de rutenio con fosfinas bidentadas, del tipo $Ru_3(CO)_{10}(PPh_2(CH_2)_n PPh_2)$, $n= 1-6$ y sus propiedades catalíticas en reacciones de hidrogenación de sustratos orgánicos insaturados y en la producción de aminas Catálisis. 2013; (2) 52-66.
- [48]. Armarego WLF, Chai B,2013.Purification of Laboratory Chemicals. Editorial Bltewarth-Heinemann, Kidlington.UK
- [49].Suaréz T, Fontal B,Vielma J, Reyes M, Belladi F, Cancines P, et al. Synthesis, characterization, and biphasic ionic liquid media 1-hexene hydrogenation reaction of $RuCl_2(DMSO)_2(NC_5H_4CO_2Na)_3$. Transition Met Chem. 2011; Springer Science+Business Media B.V.
- [50].Gutiérrez M C., Droguet M. Identificación de compuestos volátiles por CG-MS.2002. [Consultado el 20 de noviembre de 2015
- [51].Wade L. G. Química Orgánica. 5a ed. Pearson Eduaction; 2008.
- [52].MOPAC2012, James J. P. Stewart, Stewart Computational Chemistry, [HTTP://OpenMOPAC.net](http://OpenMOPAC.net) (2012).
- [53].Bruice Paula. Química Orgánica. 5a ed. Pearson Eduaction; 2008.
- [54].MOPAC2012, James J. P. Stewart, Stewart Computational Chemistry http://openmopac.net/PM7_accuracy/PM7_accuracy.html

www.bdigital.ula.ve

www.bdigital.ula.ve