

UNIVERSIDAD DE OVIEDO

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA E INORGÁNICA

FACULTAD DE QUÍMICA

TRABAJO FIN DE MÁSTER

DESARROLLO DE NUEVOS CATALIZADORES ARENO-RUTENIO(II) PARA LA TRANSFERENCIA DE HIDRÓGENO AL ÁCIDO LEVULÍNICO

NATALIA DEL RÍO GARCÍA

2013

Máster Universitario en Química y Desarrollo Sostenible

Trabajo Fin de Máster

Curso 2012-2013

Dña. Natalia del Río García, Licenciada en Química, ha realizado la Memoria titulada **“DESARROLLO DE NUEVOS CATALIZADORES ARENO-RUTENIO(II) PARA LA TRANSFERENCIA DE HIDRÓGENO AL ÁCIDO LEVULÍNICO”** bajo la dirección de Pascale V. Crochet y Victorio Cadierno, Profesores Titulares de Química Inorgánica del Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Oviedo.

Los directores certifican que la citada Memoria ha sido realizada en el Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Oviedo bajo su dirección, autorizando su presentación para que sea calificada como **Trabajo Fin de Máster** del **Máster Universitario en Química y Desarrollo Sostenible** correspondiente al Curso Académico 2012-2013.

Oviedo, Junio 2013

Fdo.: Natalia del Río García

Fdo.: Dr. Victorio Cadierno Menéndez

Tutor

Fdo.: Dra. Pascale V. Crochet

Tutora

I.-INTRODUCCIÓN	1
II.-DISCUSIÓN DE RESULTADOS	10
II.1.-Síntesis de los ligandos bipyridina funcionalizados x,x'-R₂-bipy.	10
II.2.-Síntesis de los complejos [RuCl(η^6-<i>p</i>-cimeno)(x,x'-R₂-bipy)][Cl]	12
II.2.1.-Síntesis de los complejos [RuCl(η^6-<i>p</i>-cimeno)(x,x'-(CO₂H)₂-bipy)][Cl].	12
II.2.2.-Síntesis del complejo iodado [RuI(η^6-<i>p</i>-cimeno){4,4'-(CO₂H)₂-bipy}][I].	18
II.2.3.-Síntesis del resto de los complejos [RuCl(η^6-<i>p</i>-cimeno)(4,4'-R₂-bipy)][Cl].	20
II.3.-Actividad catalítica de los complejos [RuCl(η^6-<i>p</i>-cimeno)(x,x'-R₂-bipy)][Cl] en procesos de transferencia de hidrógeno.	22
III.-CONCLUSIONES	40
IV.-PARTE EXPERIMENTAL	42
IV.1.-Condiciones generales de reacción.	42
IV.2.-Técnicas empleadas en la caracterización de los compuestos.	42
IV.3.-Preparación de los compuestos de partida.	43
IV.4.-Síntesis y caracterización de los complejos areno-rutenio(II) [RuX(η^6-<i>p</i>-cimeno){x,x'-R₂-bipy}][X] (X = Cl, I).	44
IV.5.- Procedimiento general para los procesos de transferencia de hidrógeno catalíticos.	50
IV.6.- Métodos cromatográficos empleados para el seguimiento de las reacciones catalíticas.	51

LISTA DE ABREVIATURAS

Ac	acetilo
AL	lactona angélica
aq	acuoso
bipy	2,2'-bipiridina
CG	cromatografía de gases
DMSO	dimetilsulfóxido
e.g.	<i>exempli gratia, por ejemplo</i>
equiv.	equivalente
FID	detector de ionización de llama
GVL	γ -valerolactona
4-HPA	ácido 4-hidroxi-pentanoico
i.e.	id est, es decir
IR	infrarrojo
ν	número de onda
L	ligando
LA	ácido levulínico
M	molar
Me	metilo
<i>p</i> -cimeno	1-isopropil-4-metilbenceno
RMN	resonancia magnética nuclear
s	singulete
sa	singulete ancho
d	doblete
dd	doblete de dobletes
sept	septuplete
ppm	partes por millón
Hz	hertzios
DEPT	distorsionless enhancement by polarization transfer
δ	desplazamiento químico
<i>J</i>	constante de acoplamiento
T	temperatura

t_R	tiempo de retención
TH	transferencia de hidrógeno
TMS	tetrametilsilano
vs	versus
wt%	porcentaje en masa en disolución acuosa.

Introducción

I.-INTRODUCCIÓN

Una de las mayores preocupaciones actuales en el campo de la Química consiste en reducir el impacto medioambiental de los procesos químicos. Para alcanzar este objetivo se han definido diferentes líneas de actuación, y éstas se encuentran resumidas en los llamados “12 Principios de la Química Verde”.¹ Los esfuerzos se centran esencialmente en desarrollar metodologías que permitan un aprovechamiento eficaz de las materias primas y de la energía, y que minimizan la generación de residuos. En este contexto, los procesos catalizados por metales de transición juegan un papel importante ya que transcurren con mayor economía atómica y en condiciones de reacción más suaves que los procesos estequiométricos.

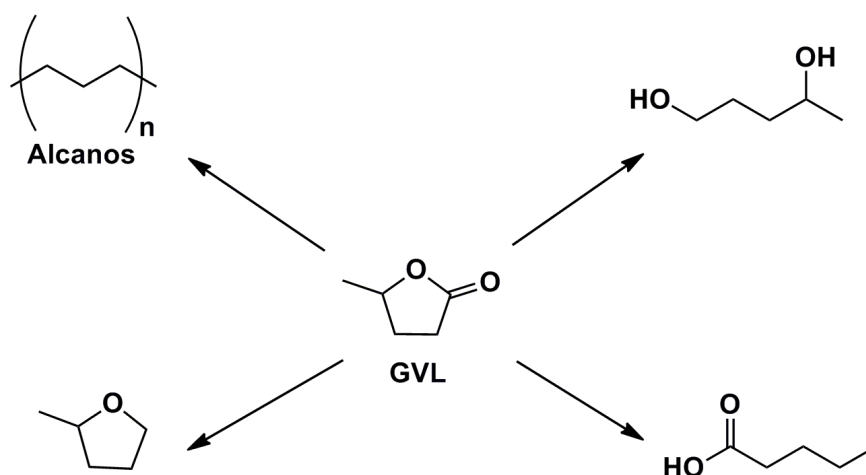
Otro aspecto primordial es la sostenibilidad, a largo plazo, de los métodos de producción. Dado el descenso progresivo de las reservas mundiales de combustibles fósiles, se hace necesario desarrollar nuevas tecnologías que permitan la producción de energía y productos químicos a partir de fuentes renovables.² En ese sentido, la biomasa proporciona una fuente de materia prima atractiva y económica, así que durante la última década se han realizado tremendos esfuerzos para transformar ésta en diversos compuestos de interés sintético.³ Entre ellos podemos destacar la γ -valerolactona (GVL) accesible, por ejemplo, a partir de desechos agrícolas y que presenta numerosas

¹ (a) P. T. Anastas, T. C. Williamson, *Green Chemistry: Designing Chemistry for Environment*, ACS Symposium Series, Washington D. C., **1996**. (b) P. T. Anastas, J. C. Warner, *Green Chemistry Theory and Practice*, Oxford University Press, Oxford, **1998**. (c) A. S. Matlack, *Introduction to Green Chemistry*, Marcel Dekker, New York, **2001**. (d) M. Lancaster, *Handbook of Green Chemistry and Technology*, Eds. J. H. Clark, D. J. Macquarrie, Blackwell Publishing, Abingdon, **2002**.

² R. A. Kerr, R. F. Service, *Science* **2005**, *309*, 101.

³ (a) P. Maki-Arvela, B. Holmbom, T. Salmi, D. Y. Murzin, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **2007**, *49*, 197. (b) J. J. Bozell, G. R. Petersen, *Green Chem.* **2010**, *12*, 539. (c) M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra, *Green Chem.* **2011**, *13*, 520.

aplicaciones industriales. Su elevada estabilidad química, en particular frente al agua y al oxígeno, su baja toxicidad y sus elevados puntos de ebullición y de inflamabilidad lo convierten en un producto seguro para un uso a gran escala. En concreto, en la actualidad se emplea comúnmente como disolvente y aditivo alimenticio y entra en la composición de perfumes y de carburantes. Además, la GVL constituye un valioso intermedio en la síntesis de una gran variedad de compuestos, entre los cuales podemos mencionar el nylon, el 1,4-pentanodiol, el 2-metiltetrahidrofurano, el ácido pentanoico o sus ésteres, así como una serie de alcanos (Esquema 1).⁴

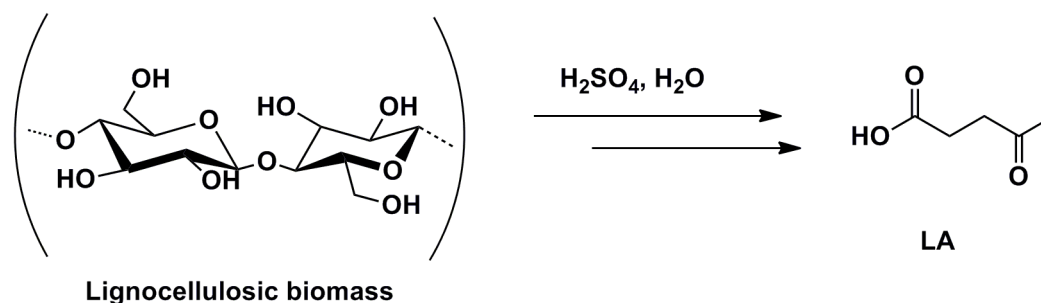


Esquema 1: Algunos derivados de la γ -valerolactona (GVL).

No es de extrañar por tanto que el desarrollo de metodologías sintéticas para acceder a la GVL de forma selectiva y económica a partir de la biomasa se encuentre en plena expansión. Uno de los precursores más utilizado para su obtención es el ácido levulínico (LA), un derivado de la lignocelulosa de las plantas. La hidrólisis de la

⁴ D. M. Alonso, S. G. Wettstein, J. A. Dumesic, *Green Chem.* **2013**, *15*, 584.

celulosa y hemicelulosa contenida en lignocelulosa con H_2SO_4 en medio acuoso permite la producción de ácido levulínico a gran escala y a bajo coste (Esquema 2).⁵



Esquema 2: Síntesis del LA a partir de la biomasa.

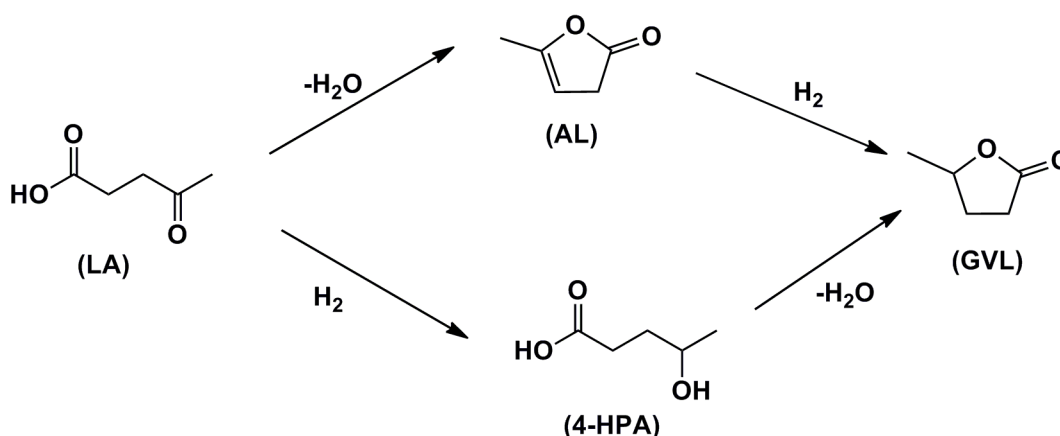
La conversión del LA en GVL se consigue mediante una etapa inicial de hidrogenación del grupo cetona. Posteriormente, el ácido 4-hidroxi-pentanoico⁶ (4-HPA) resultante sufre una ciclación, rápida y espontánea, *vía* condensación intramolecular (Esquema 3). De forma alternativa, la transformación del ácido levulínico en γ -valerolactona se puede realizar por deshidratación del producto de partida, seguida de la hidrogenación de la lactona angélica (AL) generada (Esquema 3). Estos procesos, ampliamente estudiados, pueden ser promovidos de manera eficiente por diferentes sistemas catalíticos homogéneos⁷ o heterogéneos,⁸ sin embargo requieren,

⁵ (a) J. J. Bozell, L. Moens, D. C. Elliott, Y. Wang, G. G. Neuenschwander, S. W. Fitzpatrick, R. J. Bilski, J. L. Jarnefeld, *Resour. Conserv. Recycl.* **2000**, *28*, 227. (b) A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2411. (c) D. W. Rackemann, W. O. S. Doherty, *Biofuels, Bioprod. Biorefin.* **2011**, *5*, 198.

⁶ También conocido como ácido 4-hidroxi-valérico.

⁷ Ver por ejemplo: (a) F. M. A. Geilen, B. Engendahl, A. Harwardt, W. Marquardt, J. Klankermayer, W. Leitner, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 5642; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5510. (b) F. M. A. Geilen, B. Engendahl, M. Hölscher, J. Klankermayer, W. Leitner, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14349. (c) M. Chalid, A. A. Broekhuis, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2011**, *341*, 14. (d) W. Li, J.-H. Xie, H. Lin, Q.-L. Zhou, *Green Chem.* **2012**, *14*, 2388. (e) J. M. Tukacs, D. Király, A. Strádi, G. Novodarszki, Z. Eke, G. Dibó, T. Kégl, L. T. Mika, *Green Chem.* **2012**, *14*, 2057.

en general, altas temperaturas de reacción (150-200°C) y presiones de hidrógeno gas muy elevadas (30-100 bares).



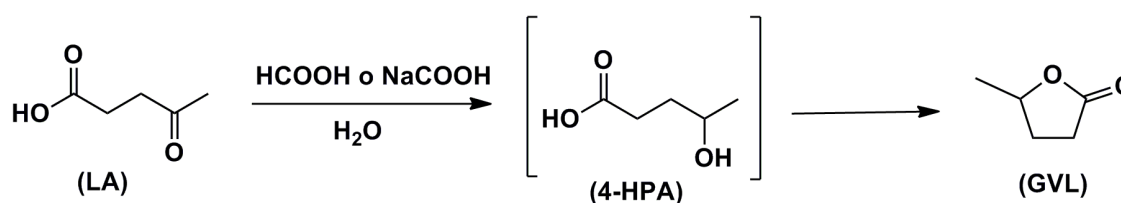
Esquema 3: Diferentes rutas sintéticas para la transformación del LA en GVL.

La transformación del ácido levulínico en la GVL puede realizarse en condiciones más atractivas si la etapa de reducción se lleva a cabo por transferencia de hidrógeno (TH). Esta metodología evita el empleo de hidrógeno y por tanto elimina los riesgos asociados al uso de un gas altamente inflamable y la necesidad de trabajar a altas presiones. También cabe destacar que los procesos de TH transcurren de forma eficiente en medio acuoso empleando como fuente de hidrógeno el ácido fórmico o una de sus sales, *i.e.* NaCOOH o NH₄COOH (Esquema 4).⁹ Este último punto resulta

⁸ Ver por ejemplo: (a) P. P. Upare, J.-M. Lee, D. W. Hwang, S. B. Halligudi, Y. K. Hwang, J.-S. Chang, *J. Ind. Eng. Chem.* **2011**, *17*, 287. (b) W. R. H. Wright, R. Palkovits, *ChemSusChem* **2012**, *5*, 1657 y referencias allí citadas. (c) A. M. Raspolli Galletti, C. Antonetti, V. De Luise, M. Martinelli, *Green Chem.* **2012**, *14*, 688. (d) A. M. Hengne, C. V. Rode, *Green Chem.* **2012**, *14*, 1064. (e) S. G. Wettstein, J. Q. Bond, D. Martin Alonso, H. N. Pham, A. K. Datye, J. A. Dumesic, *Appl. Catal. B: Environ.* **2012**, *117-118*, 321. (f) D. Xianlong, L. Yongmei, W. Jianqiang, C. Yong, F. Kangnian, *Chin. J. Catal.* **2013**, *34*, 993. (g) A. M. Raspolli Galletti, C. Antonetti, E. Ribechini, M. P. Colombini, N. Nassi o Di Nasso, E. Bonari, *Appl. Energy* **2013**, *102*, 157.

⁹ También se conocen algunos pocos ejemplos de procesos de transferencia de hidrógeno al ácido levulínico (o a sus ésteres) llevados a cabo en 2-propanol. En estos casos, el 2-propanol actúa de

particularmente atractivo ya que: (i) la producción del ácido levulínico a partir de biomasa requiere el empleo de agua como disolvente, y que (ii) el ácido fórmico constituye uno de los subproductos generados en esta transformación, formándose como mínimo un equivalente de HCOOH por cada equivalente de LA sintetizado.¹⁰ Eso significa que las disoluciones acuosas obtenidas en estas condiciones podrían ser utilizadas directamente para generar GVL mediante transferencia de hidrógeno sin necesidad de aislar el ácido levulínico y que el ácido fórmico presente podría ser aprovechado como fuente de hidrógeno, optimizando de esta forma la economía atómica del proceso global.



Esquema 4: Transferencia de hidrógeno al LA para generar GVL promovida por metales.

A pesar de todas las ventajas que presenta en este caso particular la transferencia de hidrógeno frente a la hidrogenación, se han descrito hasta la fecha muy pocos catalizadores para este proceso.¹¹ Por otra parte, cabe mencionar que los resultados alcanzados en este campo, aunque prometedores, resultan todavía decepcionantes ya

disolvente y de fuente de hidrógeno. Ver: (a) M. Chia, J. A. Dumesic, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 12233. (b) Z. Yang, Y.-B. Huang, Q.-X. Guo, Y. Fu, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 5328.

¹⁰ G. W. Huber, S. Iborra, A. Corma, *Chem. Rev.* **2006**, 106, 4044.

¹¹ (a) H. Medhi, V. Fábos, R. Tuba, A. Bodor, L. T. Mika, I. T. Horváth, *Top. Catal.* **2008**, 48, 49. (b) L. Deng, J. Li, D.-M. Lai, Y. Fu, Q.-X. Guo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 6529. (c) H. Heeres, R. Handana, D. Chunai, C. B. Rasrendra, B. Girisuta, H. J. Heeres, *Green Chem.* **2009**, 11, 1247. (d) L. Deng, Y. Zhao, J. Li, Y. Fu, B. Liao, Q.-X. Guo, *ChemSusChem* **2010**, 3, 1172. (e) D. Kopetzki, M. Antonietti, *Green Chem.* **2010**, 12, 656. (f) X.-L. Du, Q.-Y. Bi, Y.-M. Liu, Y. Cao, K.-N. Fan, *ChemSusChem* **2011**, 4, 1838. (g) X.-L. Du, L. He, S. Zhao, Y.-M. Liu, Y. Cao, H.-Y. He, K.-N. Fan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 7815. (h) C. Ortiz-Cervantes, J. J. García, *Inorg. Chim. Acta* **2013**, 397, 124.

que los sistemas catalíticos desarrollados presentan una serie de inconvenientes: (i) Así, la mayoría de ellos resultaron eficaces únicamente a altas temperaturas ($\geq 130^\circ\text{C}$).^{11b-h} Estas condiciones de reacción son mucho más drásticas que las habitualmente empleadas en la transferencia de hidrógeno a cetonas de estructura más simples; (ii) Por otro lado, algunos catalizadores dieron lugar a una muy baja selectividad generándose, junto a la GVL deseada, cantidades apreciables de 1,4-pentanodiol.^{11a} Uno de los sistemas catalíticos más eficientes descritos hasta la fecha para esta transformación consiste en el precursor de rutenio $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, asociado con tres equivalentes de trifenilfosfina y un gran exceso de base (*e.g.* trietilamina o piridina; 100 equivalentes de base con respecto al rutenio).^{11b} En estas condiciones, el calentamiento del ácido levulínico en presencia de ácido fórmico a 200°C durante 6 horas genera la GVL en un 95%, empleando tan sólo un 0.2 mol% de Ru. Altas conversiones también se obtienen a 150°C si bien se requieren tiempos de reacción más largos (12 h). En cambio, a 100°C la eficiencia del proceso disminuye drásticamente (rendimiento máximo de 42% tras 12 horas, con KOH como base).

Los resultados obtenidos en la transferencia de hidrógeno del ácido levulínico contrastan fuertemente con los encontrados para las cetonas o los aldehídos alifáticos o aromáticos no funcionalizados. En efecto, para estos últimos sustratos, ampliamente estudiados desde más de dos décadas, se conoce un número muy elevado de catalizadores capaces de reducirlos cuantitativa y selectivamente al alcohol correspondiente en tiempos de reacción extremadamente cortos.¹² En este contexto, los complejos areno-rutenio(II) de fórmula general $[\text{RuX}(\eta^6\text{-areno})(\text{N-N})]^{n+}$ (N-N = ligando

¹² Para revisiones sobre los procesos catalíticos de transferencia de hidrógeno en agua y los mecanismos involucrados ver: (a) X. Wu, J. Xiao, *Chem. Commun.* **2007**, 2449. (b) A. Robertson, T. Matsumoto, S. Ogo, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 10304.

bidentado *N,N*-dador; X = Cl, H₂O, ..., n = 1 ó 2) han mostrado ser particularmente efectivos para promover la TH en medio acuoso.^{12,13,14,15} Excelentes resultados, en cuanto a eficiencia y enantioselectividad del proceso, se han obtenido utilizando diaminas quirales como ligandos *N,N*-dadores.¹² Por otra parte, los derivados areno-rutenio(II) de la 2,2'-bipiridina, o de ligandos similares, también han permitido alcanzar muy buenas actividades catalíticas (ver ejemplos representativos en la Figura 1).

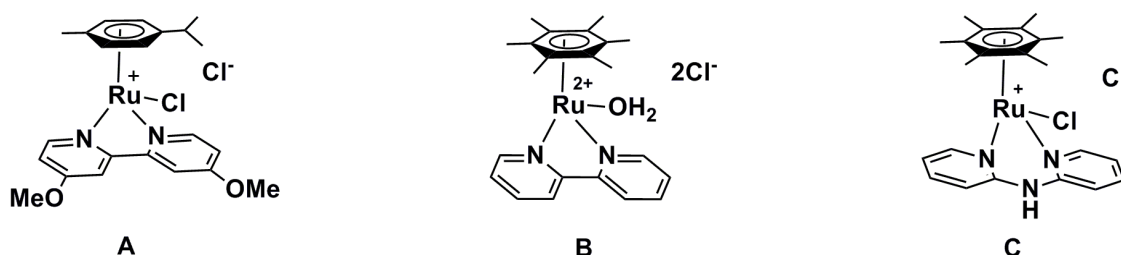


Figura 1: Ejemplos de catalizadores areno-rutenio(II) activos en reacciones de TH a cetonas o aldehídos.

A la vista de estos antecedentes, en el presente *Trabajo* nos hemos planteado desarrollar nuevos sistemas catalíticos capaces de promover de forma eficiente y selectiva la transferencia de hidrógeno al LA para generar GVL. Dado que hasta la fecha muy pocos complejos moleculares¹⁶ han sido involucrados en la TH del LA, nos ha parecido interesante centrar nuestro estudio en este tipo de catalizadores. En concreto, hemos decidido utilizar algunos de los derivados areno-rutenio(II) con ligandos bipyridina, que habían mostrado previamente una elevada actividad catalítica

¹³ C. Aliende, M. Pérez-Manrique, F. A. Jalón, B. R. Manzano, A. M. Rodríguez, G. Espino, *Organometallics* **2012**, *31*, 6106.

¹⁴ (a) C. Romain, S. Gaillard, M. K. Elmkaddem, L. Toupet, C. Fischmeister, C. M. Thomas, J.-L. Renaud, *Organometallics* **2010**, *29*, 1992. (b) I. Nieto, M. S. Livings, J. B. Sacci III, L. E. Reuther, M. Zeller, E. T. Papish, *Organometallics* **2011**, *30*, 6339. (c) H. Türkmen, I. Kani, B. Çetinkaya, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 4494. (d) N. Madern, B. Talbi, M. Salmain, *Appl. Organometal. Chem.* **2013**, *27*, 6.

¹⁵ S. Ogo, T. Abura, Y. Watanabe, *Organometallics* **2002**, *21*, 2964.

¹⁶ La mayoría de los sistemas catalíticos se basan en catalizadores heterogéneos no moleculares y en sales de metales de transición como RuCl₃. Ver referencia 11.

en procesos de transferencia de hidrógeno a cetonas de estructura más sencilla. Por otra parte, nos hemos planteado la síntesis de nuevos derivados areno-rutenio(II) con ligandos bipyridina funcionalizados. La introducción de un grupo funcional en el esqueleto del ligando bipyridina en posiciones 3,3', 4,4', 5,5' o 6,6' (ver Figura 2) permite modular las propiedades estéricas y electrónicas de los complejos resultantes. Por otra parte, la presencia de un grupo hidrófilo (*e.g.* CO₂H, OH,...) en el ligando debería inducir una mayor solubilidad en agua, aspecto importante para desarrollar sistemas catalíticos activos en medio acuoso.

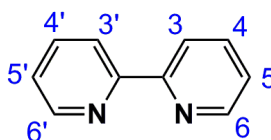


Figura 2: Numeración de las diferentes posiciones en el ligando 2,2'-bipiridina.

De acuerdo con estos objetivos, la presente Memoria se divide en dos partes principales, en las cuales se abordarán:

- La síntesis de derivados areno-rutenio(II) con ligandos 2,2'-bipiridina funcionalizados que presenten diferentes patrón de sustitución (3,3', 4,4', 5,5' o 6,6') y grupos funcionales (CO₂H, CO₂Me, Me, OMe, OH).

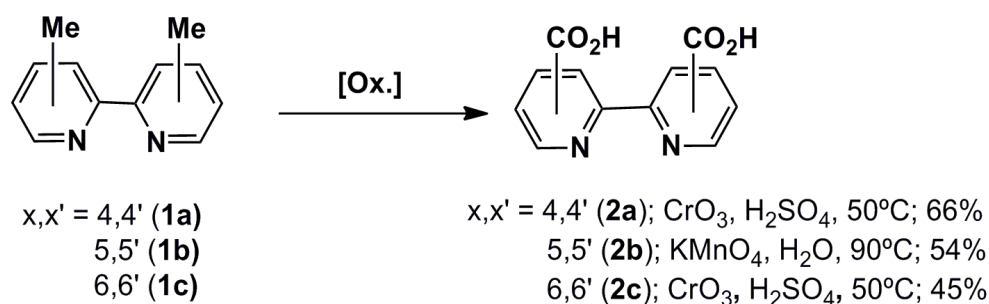
- El estudio de la actividad catalítica de los complejos preparados en la transferencia de hidrógeno al ácido levulínico para generar la γ -valerolactona, utilizando formiato de sodio y agua como fuente de hidrógeno.

Discusión de resultados

II.-DISCUSIÓN DE RESULTADOS

II.1.- Síntesis de los ligandos bipyridina funcionalizados x,x'-R₂-bipy.

Los ligandos utilizados en el presente trabajo han sido adquiridos de fuente comercial o han sido preparados siguiendo metodologías previamente descritas en la literatura. En concreto, la preparación de las 2,2'-bipyridinas funcionalizadas con dos restos carboxílico se ha llevado a cabo por oxidación de las dimetil-bipyridinas correspondientes (Esquema 5).¹⁷ Así, el tratamiento de x,x'-(Me)₂-bipy (x,x' = 4,4' (**1a**), 5,5' (**1b**), 6,6' (**1c**)) con CrO₃ en ácido sulfúrico concentrado, o con permanganato potásico en agua, genera selectivamente los ligandos x,x'-(CO₂H)₂-bipy (x,x' = 4,4' (**2a**), 5,5' (**2b**), 6,6' (**2c**)).

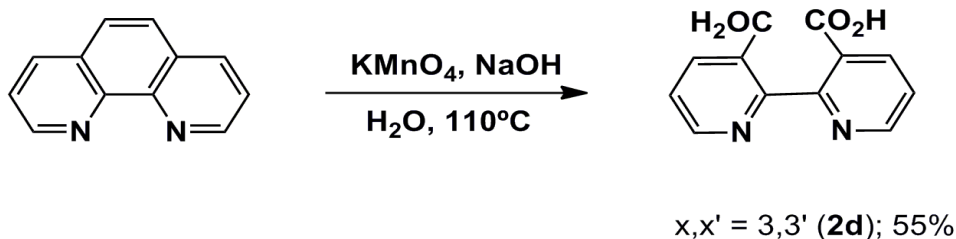


Esquema 5: Síntesis de los ligandos 4,4'-, 5,5'- y 6,6'-(CO₂H)₂-bipy (**2a-c**).

La única excepción a esta metodología sintética general la constituye el isómero sustituido en las posiciones 3 y 3' (**2d**) que se obtiene por oxidación de la 1,10-fenantrolina con KMnO₄ en medio básico (Esquema 6).¹⁸

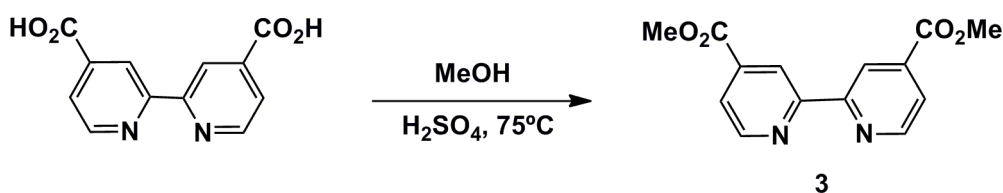
¹⁷ O. Schwarz, D. van Loyen, S. Jockush, N. J. Turro, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2000**, *132*, 91.

¹⁸ B. K. Kanungo, M. Baral, S. Bhattacharya, Y. Sahoo, *Synth. Commun.* **2003**, *33*, 3159.



Esquema 6: Síntesis del ligando 3,3'-(CO₂H)₂-bipy (**2d**).

Por otra parte, el ligando biperidina que contiene en su estructura dos grupos metil éster en las posiciones 4 y 4' (**3**) se sintetiza por esterificación del correspondiente di-ácido carboxílico en una mezcla de ácido sulfúrico y metanol (Esquema 7).¹⁹

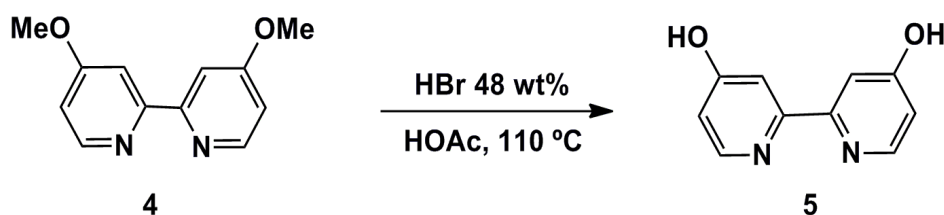


Esquema 7: Síntesis del ligando 4,4'-(CO₂Me)₂-bipy (**3**).

Por último, el derivado funcionalizado con grupos -OH (**5**), se ha preparado mediante hidrólisis del reactivo comercial 4,4'-dimetoxi-2,2'-biperidina (**4**) promovida por HBr_(aq) en ácido acético glacial, obteniéndose el producto deseado de forma prácticamente cuantitativa (Esquema 8).²⁰

¹⁹ D. Miyoshi, H. Karimata, Z.-M. Wang, K. Koumoto, N. Sugimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5919.

²⁰ Y.-R. Hong, C. B. Gorman, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 9019.



Esquema 8: Síntesis del ligando 4,4'-(OH)₂-bipy (5) a partir de 4,4'-(OMe)₂-bipy (4).

En todos los casos, los datos espectroscópicos obtenidos para los derivados preparados se corresponden con los previamente descritos en la bibliografía y están de acuerdo con las estructuras propuestas.

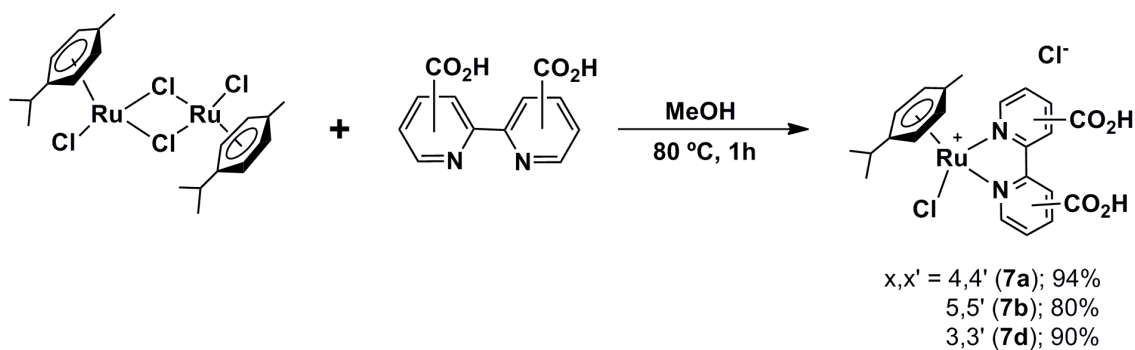
II.2.- Síntesis de los complejos [RuCl(η^6 -*p*-cimeno)(*x,x'*-R₂-bipy)][Cl].

II.2.1.- Síntesis de los complejos [RuCl(η^6 -*p*-cimeno){*x,x'*-(CO₂H)₂-bipy}][Cl].

La coordinación a un fragmento rutenio(II)-areno de las diferentes bipyridinas disustituidas se ha llevado a cabo a través de metodologías clásicas.²¹ Como se muestra en el Esquema 9, el tratamiento del dímero [$\{\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})\}_2$] (6) con un ligero exceso (2.2 equivalentes) de *x,x'*-(CO₂H)₂-bipy (*x,x'* = 4,4' (2a), 5,5' (2b), 3,3' (2d)), en MeOH a reflujo durante 1 h, conduce a la formación selectiva de los complejos mononucleares correspondientes [RuCl(η^6 -*p*-cimeno){*x,x'*-(CO₂H)₂-bipy}][Cl] (*x,x'* = 4,4' (7a), 5,5' (7b), 3,3' (7d)) con buenos rendimientos (80-94%). Estas especies se generan por ruptura de los puentes Ru-Cl-Ru y sustitución de uno de

²¹ Para revisiones sobre la química de los complejos rutenio(II)-areno, ver: (a) H. Le Bozec, D. Touchard, P. H. Dixneuf, *Adv. Organomet. Chem.* **1989**, 29, 163. (b) M. A. Bennett, en *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson, Eds., Elsevier: Oxford, **2005**, Vol. 7, 473. (c) J. Gimeno, V. Cadierno, P. Crochet, en *Comprehensive Organometallic Chemistry III*, R. H. Crabtree, D. M. P. Mingos, Eds., Elsevier: Oxford, **2006**, Vol. 6, 466. (d) J. R. Adams, M. A. Bennett, *Adv. Organomet. Chem.* **2006**, 54, 293. (e) B. Therrien, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 493.

los dos ligandos cloruro, lo que permite la quelatación $\kappa^2(N,N)$ del ligando bipyridina al metal.



Esquema 9: Síntesis de los complejos $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-}p\text{-cimen})\{x,x'\text{-(CO}_2\text{H)}_2\text{-bipy}\}][\text{Cl}]$ (**7a-b,d**).

Cabe destacar que todos los intentos para preparar el derivado análogo $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-}p\text{-cimen})\{6,6'\text{-(CO}_2\text{H)}_2\text{-bipy}\}][\text{Cl}]$ a partir del ligando **2c**, con los grupos carboxílicos en posiciones 6 y 6', han sido infructuosos. En todos los casos, incluso cuando la reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente, se observa la descomposición del precursor metálico.²² La baja estabilidad de los derivados del ligando 6,6'-(CO₂H)₂-bipy, en comparación con los complejos homólogos que contienen la 5,5', 4,4' o 3,3'-(CO₂H)₂-bipy, ya se había demostrado en nuestro grupo de investigación. En efecto, se había puesto de manifiesto que el compuesto de paladio(II) $[\text{PdCl}_2\{6,6'\text{-(CO}_2\text{H)}_2\text{-bipy}\}]$ evoluciona rápidamente en disolución de DMSO por pérdida del ligando bipyridina, mientras que los complejos $[\text{PdCl}_2\{x,x'\text{-(CO}_2\text{H)}_2\text{-bipy}\}]$ ($x, x' = 5, 5'; 4, 4'; 3, 3'$), isómeros de posición, son mucho más estables

²² La mezcla de reacción adquiere rápidamente un color negro, y el espectro de RMN de ¹H del sólido aislado refleja la presencia de varios compuestos que no han podido ser identificados.

en las mismas condiciones.²³ Esta reactividad está muy probablemente asociada a la formación de enlaces de hidrógeno intramoleculares en el ligando libre, lo que resulta en una mayor estabilización con respecto al ligando coordinado (Figura 3).

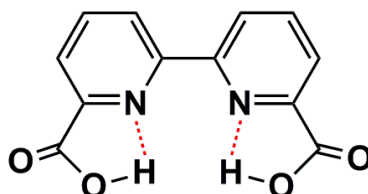


Figura 3: Enlaces de hidrógeno en el ligando 6,6'-(CO₂H)₂-bipy (**2c**) libre.

Sin embargo, no se puede descartar, en nuestro caso, la formación inicial de especie donde el ligando **2c** desprotonado se une al metal a través del nitrógeno de uno de los fragmentos piridilo y de un grupo carboxilato,^{24,25} y su posterior descomposición en las condiciones de trabajo (Figura 4).

²³ E. Tomás-Mendevíl, J. Díez, V. Cadierno, *Catal. Sci. Technol.* **2011**, *1*, 1605.

²⁴ Este tipo de complejos areno-rutenio(II) ya se han obtenido previamente mediante coordinación de un ligando piridina funcionalizado con un grupo carboxilato en la posición adyacente al átomo de nitrógeno. Ver por ejemplo: (a) L. Carter, D. L. Davies, J. Fawcett, D. R. Russell, *Polyhedron* **1993**, *12*, 1599. (b) S. Grgurić-Šipka, I. Ivanović, G. Rakić, N. Todorović, N. Gligorijević, S. Radulović, V. B. Arion, B. K. Keppler, Ž. Lj. Tešić, *Eur. J. Med. Chem.* **2010**, *45*, 1051. (c) O. Dayan, N. Özdemir, Z. Şerbetcı, M. Dinçer, D. Çetinkaya, O. Büyükgüngör, *Inorg. Chim. Acta* **2012**, *392*, 246.

²⁵ Tampoco se puede descartar la formación de una especie en la cual el ligando **2c**, tras sufrir una doble desprotonación, adopte una coordinación κ^4 -O,N,N,O. Este tipo de coordinación ya se ha observado previamente, ver por ejemplo: (a) W. Lei, D. Lele, S. Beverly, P. Maoping, L. Jianhui, P. Timofei, S. Licheng, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 18868. (b) J. Yi, L. Fei, Z. Biaobiao, L. Xiaona, W. Xiaohong, H. Fang, S. Licheng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3398.

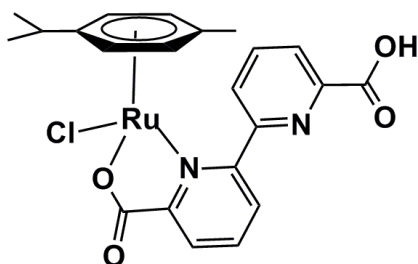


Figura 4: Posible coordinación del ligando **2c** desprotonado a un fragmento de rutenio.

Los complejos $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})\{\text{x},\text{x}'\text{-(CO}_2\text{H)}_2\text{-bipy}}][\text{Cl}]$ (**7a-b,d**) se han aislado como sólidos de color amarillo o naranja, estables al aire. Éstos presentan una muy baja solubilidad en los disolventes orgánicos convencionales, de modo que su caracterización se ha llevado a cabo en agua deuterada (con NaCl)²⁶ o metanol. Los espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ concuerdan perfectamente con las estructuras propuestas, y en particular, reflejan la existencia de un plano de simetría en la molécula (ver detalle en la *Parte Experimental*). De acuerdo con eso, los dos fragmentos piridilo del ligando bipy son magnética y químicamente equivalentes. Por otra parte, los grupos metilo y las unidades -CH= del anillo del ligando p -cimeno son equivalentes de dos en dos. La coordinación de los ligandos bipyridina al centro metálico se traduce en RMN de ^1H por un desapantallamiento de sus señales, y este efecto es particularmente marcado en el caso de los átomos de hidrógeno más cercanos al rutenio, es decir los hidrógenos H-6 y H-6' (9.53 (**7a**)²⁷ vs 8.93 (**2a**) ppm, $\Delta\delta = 0.60$ ppm;²⁸ 9.78 (**7b**)²⁷ vs 9.21 (**2b**) ppm, $\Delta\delta = 0.57$ ppm;²⁸ 9.53 (**7d**)²⁷ vs 8.69 (**2d**)²⁸ ppm, $\Delta\delta = 0.84$ ppm). Este

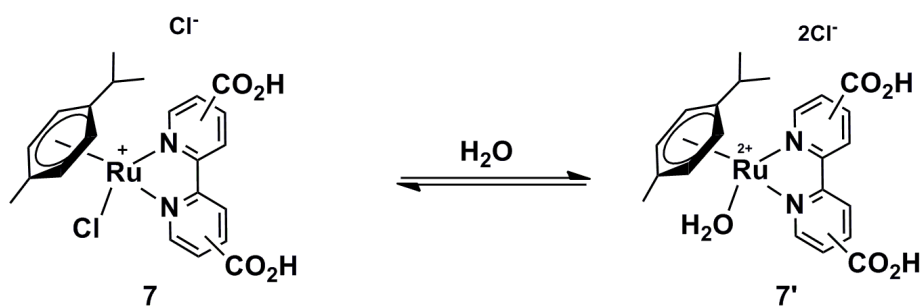
²⁶ La caracterización de los derivados **7a-b,d** en agua requiere la adición de NaCl en el medio para evitar la formación de los acuo-complejos correspondientes $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})\{\text{x},\text{x}'\text{-(CO}_2\text{H)}_2\text{-bipy}}][\text{Cl}]_2$ (**7'a-b,d**) (ver detalles más adelante).

²⁷ Espectros de RMN de ^1H registrados en D_2O con NaCl.

²⁸ Espectros de RMN de ^1H registrados en $\text{DMSO-}d_6$.

desplazamiento hacia campos bajos ya se había observado previamente con otros ligandos bipyridina al complejarlos a un fragmento rutenio(II)-areno.^{13,29} Finalmente, como cabía esperar los espectros de IR de los compuestos **7a-b,d** presentan una banda de vibración intensa en el rango 1716-1732 cm⁻¹ característica del enlace C=O en un ácido carboxílico.

Dado que la finalidad del trabajo consiste en desarrollar nuevos sistemas catalíticos eficientes en medio acuoso, consideramos necesario explorar la estabilidad de los complejos preparados en agua. Hemos observado que en disolución acuosa, los derivados [RuCl(η^6 -*p*-cimeno){*x,x'*-(CO₂H)₂-bipy}][Cl] (**7a-b,d**) están en equilibrio con las especies dicatiónicas [Ru(H₂O)(η^6 -*p*-cimeno){*x,x'*-(CO₂H)₂-bipy}][Cl]₂ (**7'a-b,d**), generadas por ruptura del enlace rutenio-cloro y coordinación de una molécula de agua al centro metálico (Esquema 10). La co-existencia de los cloro- y acuo-complejos, **7** y **7'**, se aprecia claramente en los espectros de RMN de ¹H registrados en agua deuterada pura.³⁰



Esquema 10: Equilibrio entre las especies **7** y **7'**.

²⁹ B. S. Uppal, A. Zahid, P. I. P. Elliott, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 2571.

³⁰ En medio menos polares como el metanol, este proceso no se observa y los espectros de RMN registrados en MeOD-d₄ sólo presentan las señales atribuibles a los cloro-derivados **7a-b,d**.

A modo de ejemplo, se presenta en la Figura 5b parte del espectro de RMN ^1H de $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})\{4,4'\text{-(CO}_2\text{H)}_2\text{-bipy}}][\text{Cl}]$ (**7a**) en D_2O .³¹ En la zona comprendida entre 5 y 10 ppm, se observan dos conjuntos de señales para el ligando bipy y las unidades $=\text{CH-}$ del p -cimeno debido a la presencia de los dos complejos $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})\{4,4'\text{-(CO}_2\text{H)}_2\text{-bipy}}][\text{Cl}]$ (**7a**) y $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})\{4,4'\text{-(CO}_2\text{H)}_2\text{-bipy}}][\text{Cl}]_2$ (**7'a**) en una proporción relativa de 72% y 28%, respectivamente. De acuerdo con lo esperado, las señales de resonancia del compuesto acuo (**7'a**) se encuentran desapantalladas con respecto a las del derivado clorado (**7a**).³² El equilibrio entre las dos especies se puede desplazar hacia la formación selectiva del acuo-complejo **7'a** por adición de un abstractor de cloruros, como AgNO_3 , al medio (Figura 5c). Al contrario, se genera exclusivamente el cloro-derivado **7a** en presencia de un exceso de NaCl (Figura 5a).

³¹ Los otros compuestos preparados también experimentan un proceso similar en medio acuoso.

³² Un efecto parecido se ha observado previamente para complejos de estructura similares: (a) J. Canivet, L. Karmazin-Brelot, G. Süß-Fink, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 3202. (b) N. Busto, J. Valladolid, C. Allende, F. A. Jalón, B. R. Manzano, A. M. Rodríguez, J. F. Gaspar, C. Martins, T. Biver, G. Espino, J. M. Leal, B. García, *Chem. Asian J.* **2012**, *7*, 788.

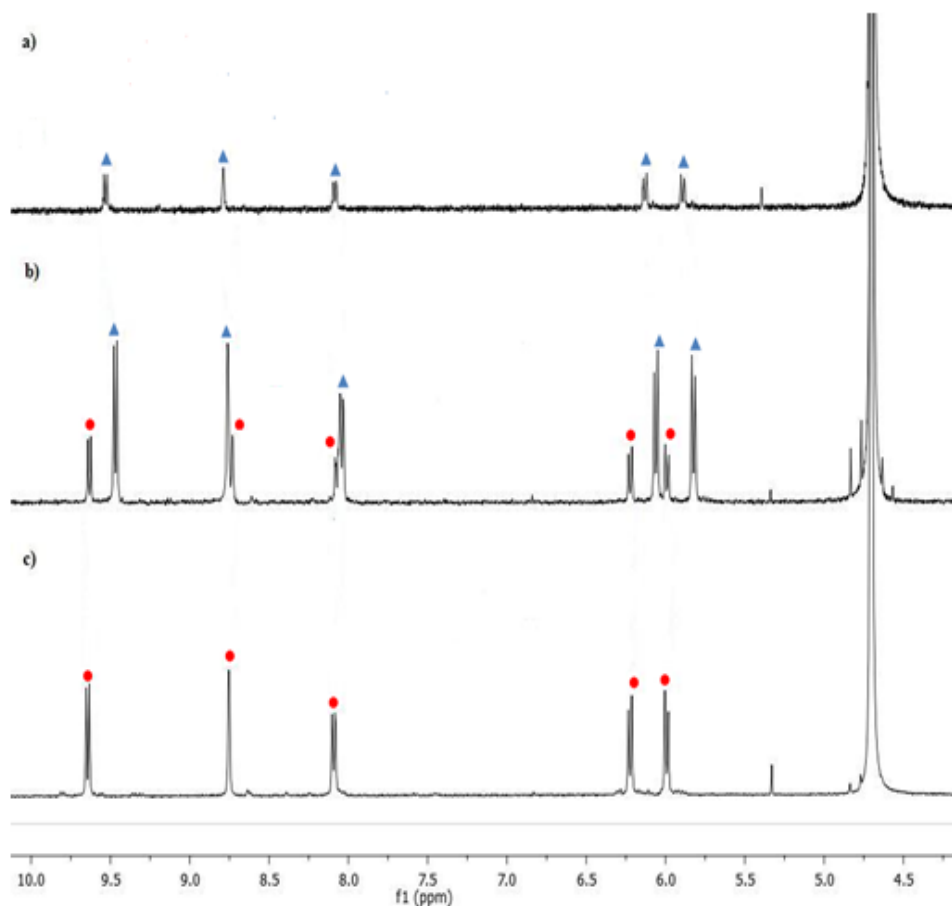


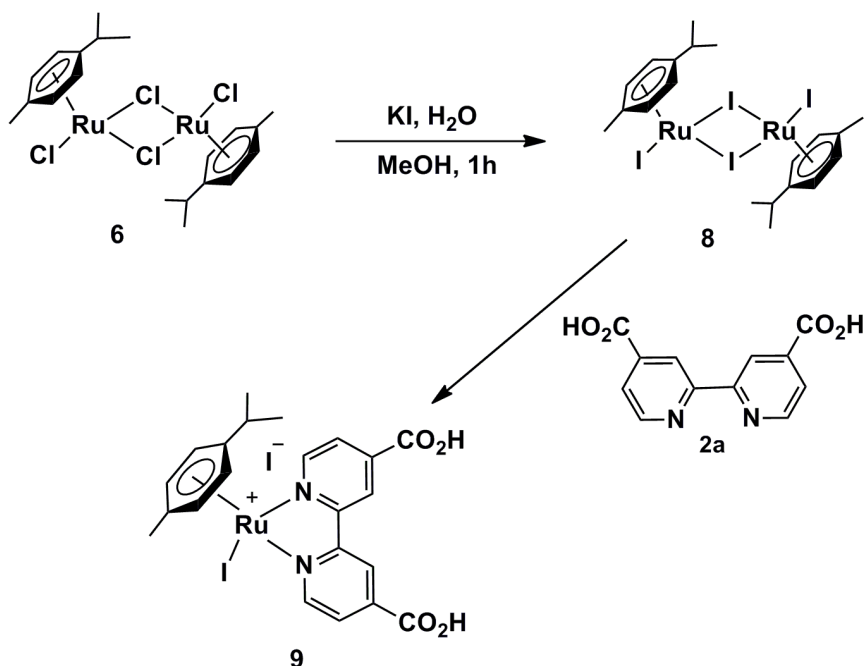
Figura 5: Detalle del espectro de RMN de ^1H de $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})\{4,4'\text{-(CO}_2\text{H)}_2\text{-bipy}\}][\text{Cl}]$ (**7a**) registrado en D_2O : (a) en presencia de NaCl , (b) sin aditivo, (c) en presencia de AgNO_3 . Las señales atribuidas a $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})\{4,4'\text{-(CO}_2\text{H)}_2\text{-bipy}\}][\text{Cl}]$ (**7a**) y $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})\{4,4'\text{-(CO}_2\text{H)}_2\text{-bipy}\}][\text{Cl}]_2$ (**7'a**) están marcadas con \blacktriangle y \bullet , respectivamente.

II.2.2.- Síntesis del complejo iodado $[\text{RuI}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})\{4,4'\text{-(CO}_2\text{H)}_2\text{-bipy}\}][\text{I}]$.

Es bien conocido que la reactividad de los compuestos halogenuro de rutenio(II) dependen fuertemente de la naturaleza del halógeno coordinado al metal o presente como contranión.³³ Para poder evaluar en que medida el halógeno afecta a la actividad catalítica de los complejos, se ha preparado el derivado iodado $[\text{RuI}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})\{4,4'\text{-(CO}_2\text{H)}_2\text{-bipy}\}][\text{I}]$ (**9**) análogo al cloro-complejo $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})\{4,4'\text{-(CO}_2\text{H)}_2\text{-bipy}\}][\text{Cl}]$ (**7a**).

³³ Ver por ejemplo: P. Crochet, J. Díez, M. A. Fernández-Zúmel, J. Gimeno, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, 348, 93.

bipy}}][Cl] (**7a**). El compuesto **9** se obtiene con buen rendimiento a partir del precursor $[\{\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})\}_2]$ (**6**) a través de un procedimiento en dos etapas que involucra la metátesis de los ligandos cloruros por ioduros^{34,35} y la posterior quelatación del ligando 4,4'-(CO₂H)₂-bipy (**2a**) al metal (Esquema 11).



Esquema 11: Síntesis del complejo $[\text{RuI}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})\{4,4'\text{-(CO}_2\text{H)}_2\text{-bipy}\}][\text{I}]$ (**9**).

El derivado iodado $[\text{RuI}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})\{4,4'\text{-(CO}_2\text{H)}_2\text{-bipy}\}][\text{I}]$ (**9**) presenta datos espectroscópicos muy similares a los observados para su homólogo clorado $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})\{4,4'\text{-(CO}_2\text{H)}_2\text{-bipy}\}][\text{Cl}]$ (**7a**) (ver detalles en la *Parte*

³⁴ La preparación del dímero $[\{\text{RuI}(\mu\text{-I})(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})\}_2]$ (**8**) se había descrito anteriormente a través de otra ruta sintética: G. Süß-Fink, E. García Fidalgo, A. Neels, H. Stoeckli-Evans, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 602, 188. Los datos de RMN de ¹H de $[\{\text{RuI}(\mu\text{-I})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}_2]$ obtenidos, se corresponden con los previamente descritos.

³⁵ La metodología sintética elegida es similar a la descrita para el compuesto $[\{\text{RuI}(\mu\text{-I})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}_2]$: R. A. Zelonka, M. C. Baird, *J. Organomet. Chem.* **1972**, 35, C43.

Experimental). Sin embargo, su comportamiento en agua difiere notablemente. En efecto, la ruptura del enlace Ru-I no se observa, de acuerdo con su mayor estabilidad con respecto al enlace Ru-Cl, y, por lo tanto, no se genera el acuo-complejo correspondiente $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})\{4,4'\text{-(CO}_2\text{H)}_2\text{-bipy}\}][\text{I}]_2$. Así, el espectro de RMN de ^1H de $[\text{RuI}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})\{4,4'\text{-(CO}_2\text{H)}_2\text{-bipy}\}][\text{I}]$ (**9**) en D_2O presenta un único conjunto de señales atribuibles al iodo-derivado (Figura 6).

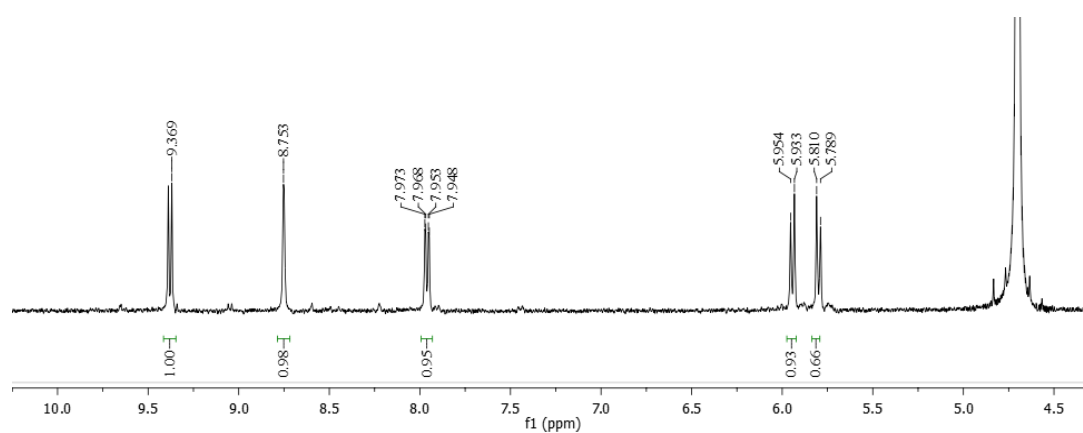


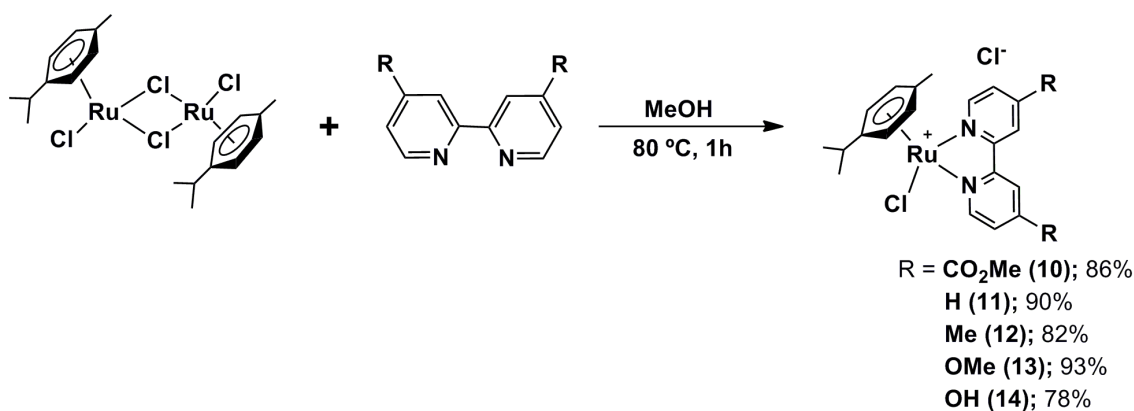
Figura 6: Detalle del espectro de RMN ^1H de $[\text{RuI}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})\{4,4'\text{-(CO}_2\text{H)}_2\text{-bipy}\}][\text{I}]$ (**9**) registrado en D_2O .

Cabe mencionar, sin embargo, que el acuo-derivado $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})\{4,4'\text{-(CO}_2\text{H)}_2\text{-bipy}\}][\text{I}]_2$ se obtiene selectivamente por adición de AgNO_3 a una disolución acuosa del complejo **9**.

II.2.3.- Síntesis del resto de los complejos $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(4,4'\text{-R}_2\text{-bipy})][\text{Cl}]$.

En los procesos catalíticos, las propiedades electrónicas de los complejos suelen influir considerablemente en la actividad, y selectividad, de los mismos. Por esta razón nos ha parecido interesante preparar una serie de derivados areno-rutenio(II) con ligandos bipy sustituidos por diferentes grupos funcionales, electro-atractores o electro-

dadore. Nos hemos centrado en las bipyridinas funcionalizadas en las posiciones 4 y 4', ya que son las más fácilmente accesibles y las más económicas. Por otra parte, con esta disposición de los grupos funcionales, las propiedades estéricas de los diferentes derivados se mantienen más o menos constantes. En concreto, se ha llevado a cabo la coordinación de los ligandos 4,4'-(Me)₂-bipy (**1a**), 4,4'-(CO₂Me)₂-bipy (**3**), 4,4'-(OMe)₂-bipy (**4**), 4,4'-(OH)₂-bipy (**5**), así como de la bipyridina sin sustituir, siguiendo una metodología sintética similar a la descrita en los apartados anteriores (Esquema 12). De esta forma, se obtienen con buenos rendimientos los compuestos [RuCl(η^6 -*p*-cimeno)(4,4'-R₂-bipy)][Cl] (R = CO₂Me (**10**), H (**11**), Me (**12**), OMe (**13**), OH (**14**)). Cabe señalar que los derivados **11** (R = H),³⁶ **12** (R = Me)^{14c} y **13** (R = OMe)¹³ ya se habían descrito previamente en la bibliografía.



Esquema 12: Síntesis de los complejos **10-14**.

Los nuevos complejos preparados [RuCl(η^6 -*p*-cimeno){4,4'-(CO₂Me)₂-bipy}][Cl] (**10**) y [RuCl(η^6 -*p*-cimeno){4,4'-(OH)₂-bipy}][Cl] (**14**) han sido caracterizados mediante las técnicas espectroscópicas y analíticas habituales. Todos los

³⁶ L. Dadci, H. Elias, U. Frey, A. Hörnig, U. Koelle, A. E. Merbach, H. Paulus, J. S. Schneider, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 306.

datos obtenidos concuerdan con las estructuras propuestas (ver detalle en la Parte Experimental). Tal como se había observado para los compuestos $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-p-cimeno})\{\text{x,x}'\text{-(CO}_2\text{H)}_2\text{-bipy}\}][\text{Cl}]$ (**7a-b,d**), la coordinación de los ligandos bipyridina se traduce por un desapantallamiento de sus señales en RMN de ^1H . Así, por ejemplo, las resonancias correspondientes a los hidrógenos H-6 y H-6' aparecen a 9.00 ppm³⁷ en el ligando 4,4'-(CO₂Me)₂-bipy (**3**) libre y a 10.08 ppm ($\Delta\delta = 1.08$ ppm)³⁷ en el derivado $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-p-cimeno})\{4,4'\text{-(CO}_2\text{Me)}_2\text{-bipy}\}][\text{Cl}]$ (**10**).

Todos los compuestos **10-14** son solubles en agua y, al igual de lo que se había observado para los derivados **7a-b,d**, están en equilibrio con los acuo-complejos correspondientes.

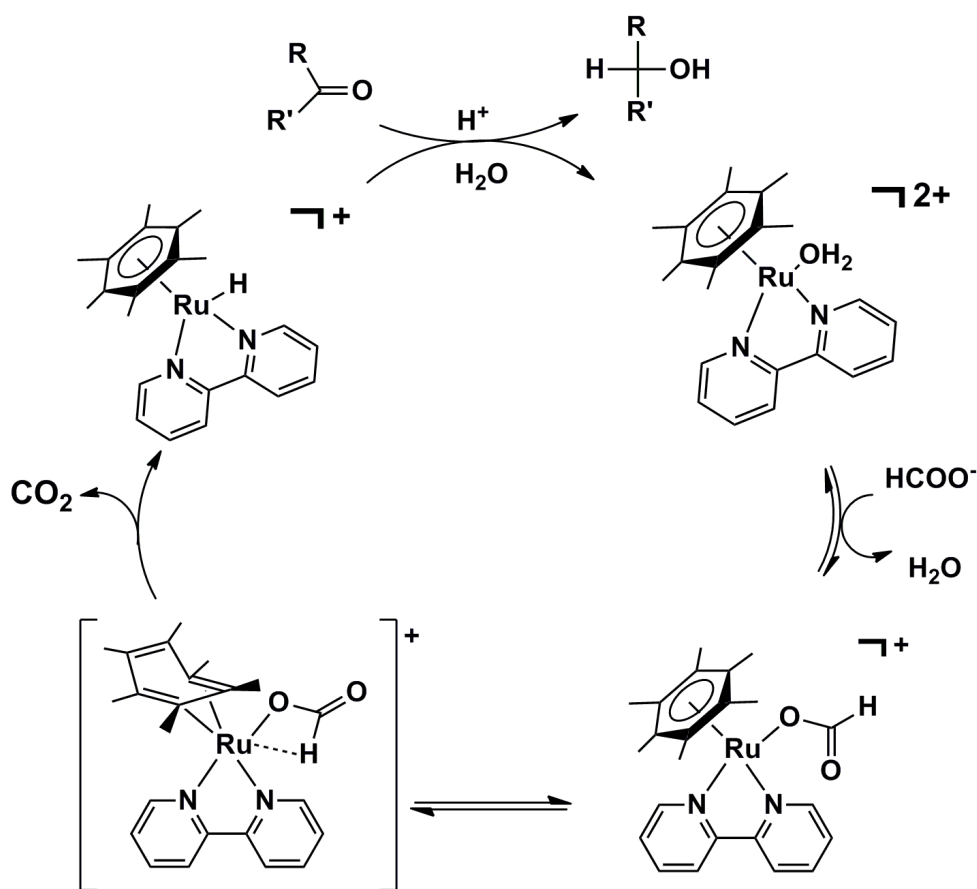
II.3.- Actividad catalítica de los complejos $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-p-cimeno})(\text{x,x}'\text{-R}_2\text{-bipy})][\text{Cl}]$ en procesos de transferencia de hidrógeno.

Influencia del pH del medio y de la naturaleza del ácido empleado

Como se ha comentado en la introducción de esta *Memoria*, el objetivo final de nuestro trabajo ha sido la búsqueda de nuevos catalizadores activos en la transferencia de hidrógeno al ácido levulínico en medio acuoso, para generar selectivamente la γ -valerolactona (GVL). Las reacciones de transferencia de hidrógeno a cetonas y aldehídos en medio acuoso son procesos actualmente bien conocidos¹² que han sido llevados a cabo con éxito bajo condiciones muy diversas. El ácido fórmico y sus sales, en particular el formiato de sodio, constituyen las fuentes de hidrógeno más habituales.

³⁷ Espectros de RMN de ^1H registrados en CDCl_3 .

En los dos casos, el ión formiato se coordina al centro metálico para generar, tras la extrusión de CO₂, un derivado hidruro considerado como la especie activa (Esquema 13).^{12a} Recientemente, Ogo, Watanabe y colaboradores han demostrado que el pH del medio de reacción juega un papel crucial en la formación de las especies hidruro, y consecuentemente, en la actividad del sistema catalítico.^{38,15}



Esquema 13: Mecanismo de reacción generalmente propuesto. Ejemplo particular del complejo [Ru(H₂O)(η⁶-C₆Me₆)(bipy)]⁺.

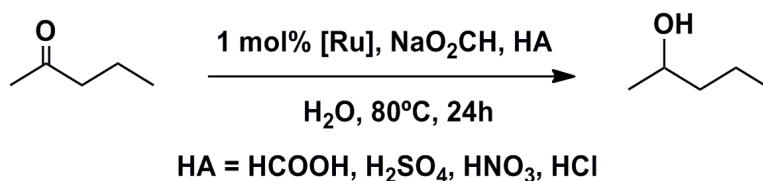
³⁸ (a) S. Ogo, N. Makihara, Y. Watanabe, *Organometallics* **1999**, *18*, 5470. (b) S. Ogo, N. Makihara, Y. Kaneko, Y. Watanabe, *Organometallics* **2001**, *20*, 4903. (c) N. Makihara, S. Ogo, Y. Watanabe, *Organometallics* **2001**, *20*, 497. (d) T. Abura, S. Ogo, Y. Watanabe, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4149.

La mayoría de los catalizadores estudiados hasta la fecha presentan una eficiencia máxima a un pH de aproximadamente 4, es decir en condiciones para las cuales las concentraciones en ácido fórmico y en ión formiato son aproximadamente equivalentes.³⁹ Para alcanzar este valor de pH se emplea generalmente una disolución acuosa de NaO₂CH asociado con un ácido, como por ejemplo HCOOH^{13,14c} o HNO₃.^{11a,15} Por otra parte, cabe destacar que algunos complejos resultan también eficientes en medio básico. Así el derivado [RuCl(η^6 -*p*-cimeno){6,6'-(OH)₂-bipy}][Cl] da lugar a conversiones similares en medio ácido (en presencia de HCOOH y NaO₂CH) y medio básico (con únicamente NaO₂CH) en la transferencia de hidrógeno a acetofenona.^{14b} Dados estos antecedentes, nos ha parecido importante evaluar el efecto del pH sobre la actividad catalítica de los complejos preparados, así como elegir el ácido más adecuado para ajustar el pH. Este estudio se ha realizado de forma detallada empleando como catalizador el derivado [RuCl(η^6 -*p*-cimeno){4,4'-(CO₂H)₂-bipy}][Cl] (**7a**). Por otra parte, dado la baja reactividad que presenta habitualmente el ácido levulínico, hemos decidido iniciar el proceso de optimización de las condiciones de reacción con un sustrato más simple y reactivo, la 2-pentanona.

Así, en concreto, los primeros ensayos catalíticos se han realizado empleando 1 mmol de 2-pentanona, 1 mol% del complejo [RuCl(η^6 -*p*-cimeno){4,4'-(CO₂H)₂-bipy}][Cl] (**7a**) y 5 mL de una disolución de formiato de sodio (4 M) cuyo pH ha sido ajustado a 4 con el ácido indicado, *i.e.* HCOOH, H₂SO₄, HNO₃ o HCl (Esquema 14). En estas condiciones, la relación molar entre la fuente de hidrógeno (*i.e.* el formiato de

³⁹ El pK_a del ácido fórmico es de 3.74. Recordamos que cuando el pH es igual al pK_a el ácido correspondiente está disociado al 50%, y por tanto en este caso tendríamos [HCOOH] \approx [HCOO⁻].

sodio) y el sustrato es de 20.⁴⁰ La mezcla se ha calentado a 80°C durante 24 horas,⁴¹ y finalizado este tiempo, el análisis de un alícuota del medio de reacción mediante cromatografía de gases (CG) ha permitido determinar el rendimiento del proceso. Los detalles experimentales así como los métodos de separación cromatográfica empleados en este trabajo se encuentran recogidos en la *Parte Experimental*.



Esquema 14: Transferencia de hidrógeno a la 2-pentanona en presencia de diferentes ácidos.

Los datos obtenidos en este estudio se resumen en la Tabla 1. En primer lugar, cabe destacar que en todos los casos el 2-pentanol es el único producto formado en ese proceso. Por otra parte, podemos apreciar que la naturaleza del ácido empleado afecta notablemente a la eficiencia del sistema catalítico. El mejor resultado se obtiene con el ácido fórmico, alcanzándose una conversión del 83.3 % (Entrada 1). No es de extrañar, ya que en estas condiciones la concentración en ión formiato, procedente tanto del formiato de sodio como del ácido fórmico, es mayor, lo que sin duda ayuda a la formación del complejo hidruro. En los otros casos, parece que la actividad catalítica va disminuyendo a medida que aumenta la capacidad coordinante de la base conjugada del ácido, es decir, en el orden $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$ (Tabla 1, Entradas 2-4). A la vista de

⁴⁰ Excepto cuando se utiliza el ácido fórmico para ajustar el pH. En ese caso HCOOH también actúa de fuente de hidrógeno.

⁴¹ La reacción se lleva a cabo en un Schlenk equipado con un borboteador de forma que se pueda eliminar el CO₂ generado en el proceso. Cabe mencionar que cuando la reacción se realiza en un tubo sellado, se obtiene un rendimiento final en 2-pentanol mucho más bajo (*i.e.* 17.8% tras 24 horas; comparar con el resultado de la Tabla 1, Entrada 1).

estos resultados, el resto de los experimentos catalíticos presentados en esta *Memoria* se han llevado a cabo empleando HCOOH como ácido.

Tabla 1. Influencia de la naturaleza del ácido sobre la actividad catalítica del complejo **7a**.^a

Entrada	Ácido	Rendimiento (%) ^b
1	HCOOH	83.3
2	H ₂ SO ₄	63.7
3	HNO ₃	38.3
4	HCl	11.9

^a Reacciones llevadas a cabo a 80 °C, utilizando 1 mmol de 2-pentanona, 1 mol% del catalizador **7a** y 5 mL de una disolución acuosa de NaO₂CH (4 M), cuyo pH fue ajustado a 4 con el ácido indicado. ^b Rendimientos en 2-pentanol determinados por CG al cabo de 24 h.

A continuación, se ha evaluado la actividad catalítica del complejo [RuCl(η^6 -*p*-cimeno){4,4'-(CO₂H)₂-bipy}][Cl] (**7a**) en presencia de diferentes cantidades de HCOOH, o lo que es lo mismo, a diferentes pH (Tabla 2, Entradas 1-6). Se han realizado también experimentos utilizando únicamente formiato de sodio (Entrada 7, pH = 8.05) o con NaO₂CH asociado con hidróxido de sodio (Entradas 8-9). Como se puede apreciar en la Tabla 2 y en la Figura 7, la actividad del sistema catalítico claramente depende del pH del medio. De forma similar a lo que se había observado para otros catalizadores,¹⁵ la reacción transcurre de forma eficiente a pH = 4 (rendimiento 83.3%, Tabla 2, Entrada 3) y el aumento o la disminución del pH de una unidad conlleva un descenso drástico de la conversión (40.4 % a pH = 3 y 24.3 % a pH = 5.01, Entradas 2 y 4). Sin embargo, el catalizador **7a** se muestra también muy eficiente a pH básico. Así, la reacción llevada a cabo a pH = 10.01 conduce a una conversión casi cuantitativa (98 %) de la 2-pentanona en 2-pentanol (Tabla 2, Entrada 9).

Tabla 2. Efecto del pH sobre la actividad catalítica del complejo **7a**.^a

Entrada	pH	Rendimiento (%) ^b
1	2.02 ^c	2.4
2	3.00 ^c	40.4
3	4.00 ^c	83.3
4	5.01 ^c	24.3
5	6.00 ^c	22.2
6	7.01 ^c	18.5
7	8.05 ^d	31.7
8	8.98 ^e	41.7
9	10.01 ^e	98.0
10 ^f	10.01	0

^a Reacciones llevadas a cabo a 80 °C utilizando 1 mmol de 2-pentanona, 1 mol% del catalizador **7a** y 5 mL de una disolución acuosa de NaO₂CH (4 M), cuyo pH fue ajustado con HCOOH o NaOH. ^b Rendimientos en 2-pentanol determinados por CG al cabo de 24 h. ^c pH ajustado con HCOOH. ^d pH de la disolución de NaO₂CH (4 M) en ausencia de HCOOH y NaOH. ^e pH ajustado con NaOH. ^f En ausencia de catalizador metálico.

Dado que no es habitual que un catalizador de transferencia de hidrógeno en medio acuoso⁴² sea muy activo a pH básico, se ha comprobado que la formación del 2-pentanol se debe realmente al complejo de rutenio. Es efectivamente el caso ya que la mezcla NaO₂CH y NaOH en ausencia del derivado [RuCl(η^6 -*p*-cimeno){4,4'-(CO₂H)₂-bipy}][Cl] (**7a**) no permite reducir la 2-pentanona (Tabla 2, Entrada 10).

⁴² La actividad catalítica de los complejos sigue una tendencia completamente diferente si el proceso se lleva a cabo en medio orgánico, utilizando 2-propanol como fuente de hidrógeno. En estos casos, la presencia de una base favorece la reacción.

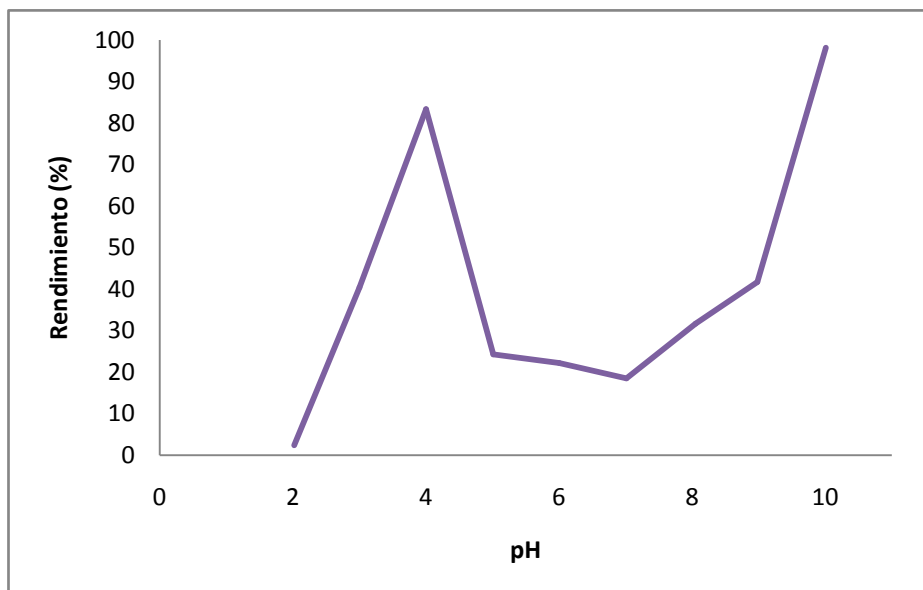


Figura 7: Rendimiento en función del pH empleando el complejo $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})\{4,4'\text{-(CO}_2\text{H)}_2\text{-bipy}\}][\text{Cl}]$ (**7a**). Las condiciones de reacción son las detalladas en la Tabla 2.

El comportamiento catalítico del complejo $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})\{4,4'\text{-(CO}_2\text{H)}_2\text{-bipy}\}][\text{Cl}]$ (**7a**) en función del pH parece indicar que existen, al menos, dos mecanismos de reacción diferentes, basados en dos especies activas distintas: una favorecida a pH = 4 y otra a pH básico. Ya se ha determinado anteriormente para el compuesto $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)(\text{bipy})][\text{PF}_6]_2$, de estructura similar, que a pH = 4 la generación del derivado formiato $[\text{Ru}(\text{O}_2\text{CH})(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)(\text{bipy})][\text{PF}_6]$ y, posteriormente, del hidruro complejo $[\text{RuH}(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)(\text{bipy})][\text{PF}_6]$ está facilitada,¹⁵ dando lugar a una buena actividad catalítica, así que muy probablemente, ocurre lo mismo para el catalizador **7a**.

En cambio, los derivados areno-rutenio(II) con ligando bipyridina de fórmula general $[\text{Ru}(\text{L})(\eta^6\text{-areno})(\text{bipiridina})][\text{X}]_n$ (X = contranión; L = Cl y n = 1, L = H₂O y n = 2) generan habitualmente, en disolución acuosa y a pH básico, las especies hidroxó correspondientes, *i.e.* $[\text{Ru}(\text{OH})(\eta^6\text{-areno})(\text{bipiridina})][\text{X}]$.^{13,15} El ligando hidroxó resulta

ser poco lábil e impide la entrada del formiato o del sustrato en la esfera de coordinación del metal y, por tanto, inhibe la actividad catalítica del sistema. Para entender porque el compuesto $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})\{4,4'\text{-(CO}_2\text{H)}_2\text{-bipy}}][\text{Cl}]$ (**7a**) presenta un comportamiento diferente, hemos estudiado su reactividad frente a una base.

Con esta finalidad, se ha registrado el espectro de RMN de ^1H de una disolución acuosa de $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})\{4,4'\text{-(CO}_2\text{H)}_2\text{-bipy}}][\text{Cl}]$ (**7a**) en presencia de 0.5 equivalente de NaOH (Figura 8). En estas condiciones, se aprecia la total desaparición del acuo-complejo $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})\{4,4'\text{-(CO}_2\text{H)}_2\text{-bipy}}][\text{Cl}]_2$ (**7'a**) que se observaba en medio neutro (Ver Esquema 10 y Figura 5). Por otra parte, el espectro de RMN muestra las señales características del cloro-derivado **7a**, junto con otras resonancias atribuibles al complejo hidroxido $[\text{Ru}(\text{OH})(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})\{4,4'\text{-(CO}_2\text{H)}_2\text{-bipy}}][\text{Cl}]$ (**15**).⁴³ Finalmente, se aprecia también las señales del ligando bipyridina libre (Figura 8).^{44,45} Cuando se aumenta la cantidad de NaOH añadido al medio, se incrementa la proporción de hidroxido-complejo (**15**) y de ligando libre en detrimento del cloro-derivado (**7a**).

⁴³ El hidroxido-complejo (**15**) presenta los datos espectroscópicos siguientes: RMN ^1H (D_2O , NaOH), δ : 0.75 (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$, CHMe_2), 2.17 (s, 3 H, Me), 2.33 (sept, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$, CHMe_2), 5.58 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$, CH de *p*-cimeno), 5.97 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$, CH de *p*-cimeno), ≈ 7.9 (parcialmente solapado con las señales de **7a**, 2 H, H-5,5' bipy), 8.60 (s, 2 H, H-3,3' bipy), 9.38 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$, H-6,6' bipy).

⁴⁴ A pH básico, el ligando se encuentra en forma de sal sódica, como consecuencia de la desprotonación de los grupos CO_2H .

⁴⁵ El cloro-derivado (**7a**), el hidroxido-complejo (**15**) y el ligando libre (**2a**) se encuentran presentes en un 46.7 %, 19.3 % y 34 %, respectivamente.

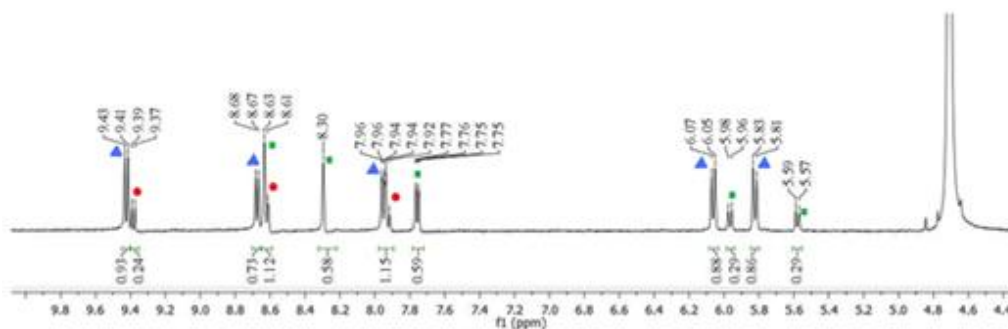


Figura 8: Detalle del espectro de RMN de ^1H de $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})\{4,4'\text{-(CO}_2\text{H)}_2\text{-bipy}\}][\text{Cl}]$ (**7a**) registrado en D_2O en presencia de 0.5 equivalente de NaOH . Las señales atribuidas a $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})\{4,4'\text{-(CO}_2\text{H)}_2\text{-bipy}\}][\text{Cl}]$ (**7a**), $[\text{Ru}(\text{OH})(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})\{4,4'\text{-(CO}_2\text{H)}_2\text{-bipy}\}][\text{Cl}]$ (**15**) y el ligando $4,4'\text{-(CO}_2\text{H)}_2\text{-bipy}$ libre (**2a**) están marcadas con ▲, ■ y ● respectivamente.

Este estudio pone claramente de manifiesto que el derivado $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})\{4,4'\text{-(CO}_2\text{H)}_2\text{-bipy}\}][\text{Cl}]$ (**7a**) se descompone en medio básico por pérdida del ligando bipyridina. La naturaleza de la especie metálica resultante no ha podido ser determinada dado su falta de solubilidad. Sin embargo, cabe señalar que durante los experimentos catalíticos llevados a cabo en medio básico la mezcla de reacción adquiere rápidamente un color negro y se aprecia la aparición de partículas sólidas en suspensión.⁴⁶ Estas observaciones nos hicieron sospechar que nanopartículas metálicas generadas *in-situ* por descomposición del derivado **7a** podían estar involucradas en el proceso catalítico.⁴⁷ Para aclarar este aspecto, hemos realizado un ensayo catalítico en presencia de mercurio. Este elemento suele inhibir la actividad de las nanopartículas metálicas, absorbiéndose en la superficie del metal o dando lugar a la formación de

⁴⁶ En cambio, a $\text{pH} = 4$ la mezcla de reacción adquiere una coloración naranja y parece homogénea.

⁴⁷ Es bien conocido que la formación de nanopartículas metálicas de rutenio(0) por reducción de complejos de rutenio(II) se ve favorecida en medio básico y en presencia de un alcohol (en este caso, el alcohol formado por transferencia de hidrógeno del sustrato podría jugar un papel clave). Ver, por ejemplo: (a) W. Yu, M. Liu, H. Liu, J. Zheng, *Colloid Interf. Sci.* **1999**, *201*, 218. (b) A. Roucoux, J. Schulz, H. Patin, *Chem. Rev.* **2003**, *102*, 3757.

amalgamas.⁴⁸ En el presente caso, el proceso llevado a cabo a pH = 10 en presencia de una gota de Hg evidencia una disminución drástica de la eficiencia catalítica en estas condiciones, alcanzándose tan sólo un 0.4% de conversión tras 24 horas (vs 98% en ausencia de Hg).

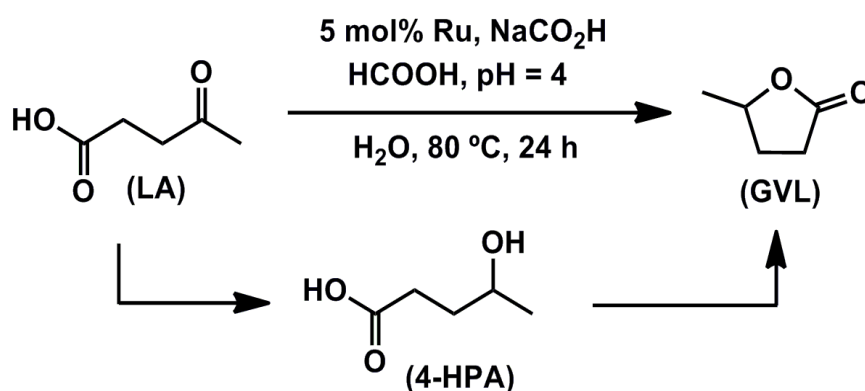
A la vista de los resultados obtenidos, podemos concluir que, muy probablemente, la transferencia de hidrogeno en medio básico está promovida por nanopartículas. En cambio, en medio ácido el proceso transcurre mediante catálisis homogénea y es una especie molecular, posiblemente $[\text{RuH}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})\{4,4'\text{-}(\text{CO}_2\text{H})_2\text{-bipy}\}][\text{Cl}]$, la que cataliza la reacción. Dado, que de forma general, la catálisis homogénea permite una mayor reproducibilidad de los experimentos, hemos decidido emplear un pH = 4 para realizar los siguientes experimentos, a pesar de que la conversión obtenida en estas condiciones sea ligeramente inferior a la alcanzado a pH = 10.

Estudio comparativo de la actividad catalítica de los diferentes complejos: influencia del patrón de sustitución del ligando bipyridina.

Una vez seleccionadas las condiciones de reacción óptimas empleando la 2-pentanona como sustrato modelo, se extendió el estudio catalítico al ácido levulínico. Dado que este compuesto resulta ser, en general, bastante menos reactivo que las cetonas de estructura sencilla, se incrementó la carga de catalizador a 5 mol%, manteniendo el resto de los parámetros experimentales idénticos a los descritos anteriormente. En estas condiciones, el catalizador $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})\{4,4'\text{-}(\text{CO}_2\text{H})_2\text{-bipy}\}][\text{Cl}]$ (**7a**) convierte selectivamente el ácido levulínico en γ -valerolactona (GVL)

⁴⁸ J. A. Widergren, R. G. Finke, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, 198, 317.

en un 81 % tras 24 horas, como resultado de la reducción del grupo carbonilo y la posterior condensación intramolecular del alcohol resultante (Esquema 15 y Tabla 3, Entrada 1). No se observa en la mezcla final la presencia del ácido 4-hidroxi-pentanóico intermedio (Esquema 15), ni tampoco se ha detectado el 1,4-pentanodiol o el 2-metiltetrahidrofurano, subproductos habituales en los procesos de hidrogenación del ácido levulínico.^{7b}



Esquema 15: Transferencia de hidrógeno al ácido levulínico para generar γ -valerolactona.

La misma selectividad hacia la GVL se alcanza con los derivados [RuCl(η^6 -*p*-cimeno){5,5'-(CO₂H)₂-bipy}][Cl] (**7b**) y [RuCl(η^6 -*p*-cimeno){3,3'-(CO₂H)₂-bipy}][Cl] (**7d**), isómeros de posición del complejo **7a** (Tabla 3, Entradas 2 y 3). Sin embargo, se aprecia como el patrón de sustitución del ligando bipyridina afecta a la eficiencia catalítica del complejo resultante. Los mejores resultados en términos de conversión se alcanzan con el catalizador **7a** que posee los dos grupos carboxílicos en posición 4 y 4' del ligando bipyridina, obteniéndose un 81 % de GVL tras 24 horas. Cuando estos dos grupos funcionales se encuentran en posición 5,5' o 3,3', la actividad catalítica del derivado correspondiente disminuye (Tabla 3, Entradas 2 y 3). El efecto es particularmente marcado en el caso del complejo [RuCl(η^6 -*p*-cimeno){3,3'-(CO₂H)₂-

bipy}}[Cl] (**7d**) observándose la formación de la GVL en tan sólo un 56 % después de 24 horas de reacción.

Tabla 3. Transferencia de hidrógeno al ácido levulínico catalizada por los complejos **7a-b,d**.^a

Entrada	Catalizador	Rendimiento (%) ^b
1	[RuCl(<i>p</i> -cimeno){4,4'-(CO ₂ H) ₂ -bipy}}[Cl] (7a)	81
2	[RuCl(<i>p</i> -cimeno){5,5'-(CO ₂ H) ₂ -bipy}}[Cl] (7b)	78
3	[RuCl(<i>p</i> -cimeno){3,3'-(CO ₂ H) ₂ -bipy}}[Cl] (7d)	56

^a Reacciones llevadas a cabo a 80 °C, utilizando 1 mmol de ácido levulínico, 5 mol% del catalizador indicado en cada caso y en 5 mL de una disolución acuosa de NaO₂CH (4 M), cuyo pH fue ajustado a 4 con HCOOH. ^b Rendimientos en γ -valerolactona (GVL) determinados por CG al cabo de 24 h.

Estudio comparativo de la actividad catalítica de los diferentes complejos: influencia de las propiedades electrónicas del ligando bipyridina.

Con la finalidad de evaluar la influencia que tienen las propiedades electrónicas del catalizador sobre la eficiencia del proceso de transferencia de hidrógeno, se han empleado en esta reacción los complejos [RuCl(η^6 -*p*-cimeno)(4,4'-R₂-bipy}}[Cl] (R = CO₂Me (**10**), H (**11**), Me (**12**), OMe (**13**), OH (**14**)). Todos esos compuestos, a excepción del derivado **11** que contiene la bipyridina sin sustituir, poseen sustituyentes en las posiciones 4 y 4' del ligando bipy, y se diferencian únicamente por el carácter electro-atractor o electro-dador de los mismos. Los datos obtenidos, juntos con los del catalizador [RuCl(η^6 -*p*-cimeno){4,4'-(CO₂H)₂-bipy}}[Cl] (**7a**) previamente estudiado, se encuentran recogidos en la Tabla 4.

Tabla 4. Transferencia de hidrógeno al ácido levulínico catalizada por los complejos **7a** y **10-14**.^a

Entrada	Catalizador	Rendimiento (%) ^b
1	[RuCl(<i>p</i> -cimeno){4,4'-(CO ₂ H) ₂ -bipy}][Cl] (7a)	81
2	[RuCl(<i>p</i> -cimeno){4,4'-(CO ₂ Me) ₂ -bipy}][Cl] (10)	46
3	[RuCl(<i>p</i> -cimeno)(bipy)][Cl] (11)	99
4	[RuCl(<i>p</i> -cimeno){4,4'-(Me) ₂ -bipy}][Cl] (12)	97
5	[RuCl(<i>p</i> -cimeno){4,4'-(OMe) ₂ -bipy}][Cl] (13)	> 99
6	[RuCl(<i>p</i> -cimeno){4,4'-(OMe) ₂ -bipy}][Cl] (13)	> 99 ^c
7	[RuCl(<i>p</i> -cimeno){4,4'-(OMe) ₂ -bipy}][Cl] (13)	> 99 ^d
8	[RuCl(<i>p</i> -cimeno){4,4'-(OH) ₂ -bipy}][Cl] (14)	0

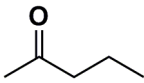
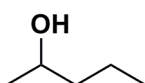
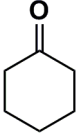
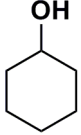


^a Reacciones llevadas a cabo a 80 °C, utilizando 1 mmol de ácido levulínico, 5 mol% del catalizador indicado en cada caso y en 5 mL de una disolución acuosa de NaO₂CH (4 M), cuyo pH fue ajustado a 4 con HCOOH. ^b Rendimientos en γ -valerolactona determinados por CG al cabo de 24 h. ^c Rendimiento después de 1 hora. ^d Utilizando 1 mol% del complejo **13** tras 2 h de calentamiento.

De forma general, se aprecia como la presencia de un grupo electro-atractor, como CO₂H o CO₂Me, en la estructura del ligando es perjudicial para alcanzar una alta conversión del ácido levulínico (Tabla 4, Entradas 1 y 2). En cambio, los sustituyentes electro-dadores (Me, OMe) o “electrónicamente neutro” (H) favorecen la formación de la GVL deseada (Tabla 4, Entradas 3-5). El derivado de la 4,4'-dimetoxi-2,2'-bipiridina [RuCl(η^6 -*p*-cimeno){4,4'-(OMe)₂-bipy}][Cl] (**13**) ha mostrado ser el catalizador más eficiente de todos, permitiendo alcanzar un rendimiento cuantitativo en la GVL. El seguimiento del avance de la reacción en este caso pone de manifiesto que el proceso ya ha finalizado tras sólo una hora de calentamiento (Tabla 4, Entrada 6). Además, la excelente actividad del complejo **13** se mantiene al bajar la carga de catalizador empleada. Así, en presencia de 1 mol% de rutenio el ácido levulínico se transforma cuantitativamente en GVL en menos de 2 horas (Tabla 4, Entrada 7). Por otro lado, cabe

destacar el comportamiento particular del compuesto $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-}p\text{-cimen})\{4,4'\text{-(OH)}_2\text{-bipy}\}][\text{Cl}]$ (**14**) en la transferencia de hidrógeno al ácido levulínico. En este caso, el sustrato de partida se consume por completo pero procesos posteriores de reducción no permiten aislar la γ -valerolactona deseada (Tabla 4, Entrada 8).

Por otro lado, cabe mencionar que el derivado $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-}p\text{-cimen})\{4,4'\text{-(OMe)}_2\text{-bipy}\}][\text{Cl}]$ (**13**) no sólo es muy eficiente en transferencia de hidrógeno al ácido levulínico, sino que también puede reducir cuantitativamente diferentes cetonas alifáticas o aromáticas (Tabla 5).

Tabla 5. Actividad catalítica de $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-}p\text{-cimen})\{4,4'\text{-(OMe)}_2\text{-bipy}\}][\text{Cl}]$ (**13**) con diferentes sustratos.^a

Entrada	Sustrato	Producto	Rendimiento (%) ^b
1			> 99
3			> 99
4			> 99

^a Reacciones llevadas a cabo a 80 °C, utilizando 1 mmol de sustrato, 5 mol% del complejo **13** y 5 mL de una disolución acuosa de NaO_2CH (4 M), cuyo pH fue ajustado a 4 con HCOOH . ^b Rendimientos en el producto correspondiente determinados por CG al cabo de 24 h.

Naturaleza de la especie activa

Diferentes observaciones realizadas a lo largo de este estudio parece indicar el papel clave que juega la ruptura del enlace Ru-Cl en los precursores metálicos para

generar la especie catalíticamente activa. En primer lugar se ha puesto de manifiesto que la utilización de HCl, en lugar de HCOOH, para acidificar el medio de reacción es altamente perjudicial (ver Tabla 1, Entrada 4). El exceso de anión cloruro, bajo estas condiciones, desplaza totalmente el equilibrio existente entre las especies cloro $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-}p\text{-cimen})\{4,4'\text{-R}_2\text{-bipy}\}]^+$ y acuo $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\eta^6\text{-}p\text{-cimen})\{4,4'\text{-R}_2\text{-bipy}\}]^{2+}$ impidiendo la descoordinación del ligando cloruro, lo que resulta en un descenso de la actividad catalítica.

Por otra parte, el complejo iodado $[\text{RuI}(\eta^6\text{-}p\text{-cimen})\{4,4'\text{-(CO}_2\text{H)}_2\text{-bipy}\}][\text{I}]$ (**9**) ha mostrado ser mucho menos eficiente que su análogo clorado $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-}p\text{-cimen})\{4,4'\text{-(CO}_2\text{H)}_2\text{-bipy}\}][\text{Cl}]$ (**7a**) tanto en la transferencia de hidrógeno a 2-pentanona como en la del ácido levulínico.⁴⁹ Esto está de acuerdo con la mayor estabilidad del enlace Ru-I en comparación con Ru-Cl, y evidencia que la descoordinación del halogenuro representa una etapa determinante en la velocidad del proceso global. Un efecto similar se observa cuando la reducción de la 2-pentanona se lleva a cabo con el cloro-complejo $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-}p\text{-cimen})\{4,4'\text{-(CO}_2\text{H)}_2\text{-bipy}\}][\text{Cl}]$ (**7a**) junto con un equivalente de ioduro potásico (Tabla 6, Entrada 2).⁵⁰ Bajo estas condiciones, parte del catión $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-}p\text{-cimen})\{4,4'\text{-(CO}_2\text{H)}_2\text{-bipy}\}]^+$ evoluciona hacia la especie iodada $[\text{RuI}(\eta^6\text{-}p\text{-cimen})\{4,4'\text{-(CO}_2\text{H)}_2\text{-bipy}\}]^+$ lo que conlleva un descenso significativo de la actividad del sistema catalítico (rendimiento de 34 % vs 85 %). Al contrario, la adición de un abstractor de cloruro al medio de reacción facilita la conversión total de $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-}p\text{-cimen})\{4,4'\text{-(CO}_2\text{H)}_2\text{-bipy}\}]^+$ en el acuo-complejo

⁴⁹ Se han alcanzado conversiones de 30 y 27% en 2-pentanol y en GVL, respectivamente, tras 24 horas de reacción.

⁵⁰ Un equivalente de KI por equivalente de rutenio.

$[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})\{4,4'\text{-(CO}_2\text{H)}_2\text{-bipy}\}]^{2+}$ y permite alcanzar un mayor rendimiento en 2-pentanol (98 % vs 85 %, Entrada 3 vs 1 en la Tabla 6).

Tabla 6. Efecto de diferentes aditivos sobre la actividad catalítica del complejo **7a**.^a

Entrada	Aditivo	Rendimiento (%) ^b
1	-	85
2	KI	34
3	AgNO ₃	98
4	<i>p</i> -cimeno	37

^a Reacciones llevadas a cabo a 80 °C, utilizando 1 mmol de 2-pentanona, 5 mol% del complejo **7a**, 1 equivalente por rutenio de aditivo y 5 mL de una disolución acuosa de NaO₂CH (4 M), cuyo pH fue ajustado a 4 con HCOOH. ^b Rendimientos en 2-pentanol determinados por CG al cabo de 24 h.

No es de extrañar, por tanto que el catalizador más activo para los procesos de transferencias de hidrógeno sea el derivado $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})\{4,4'\text{-(OMe)}_2\text{-bipy}\}][\text{Cl}]$ (**13**) que contiene en su estructura dos grupos electro-dadores OMe. Efectivamente, en este caso, la mayor densidad electrónica del centro metálico favorece la ruptura del enlace Ru-Cl y la formación del acuo-complejo $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})\{4,4'\text{-(OMe)}_2\text{-bipy}\}][\text{Cl}]_2$.⁵¹ Posteriormente, la sustitución de una molécula de agua resulta más fácil que la del cloruro y permite la entrada del ión formiato en la esfera de coordinación del metal en condiciones suaves.

Por otro lado, el proceso catalítico requiere de una vacante de coordinación en el metal para que tenga lugar la extrusión de CO₂ a partir del derivado formiato (ver Esquema 13) y, en una etapa posterior, para la coordinación del sustrato al rutenio. El

⁵¹ P. Csabai, F. Joó, *Organometallics* **2004**, *23*, 5640.

mecanismo propuesto por Ogo, Watanabe y colaboradores involucra el deslizamiento del ligando areno, que pasaría de un modo de coordinación η^6 a uno η^4 . De forma alternativa, el areno podría descoordinarse totalmente, generando una especie altamente insaturada. Para poder aclarar este aspecto, hemos llevado a cabo la transferencia de hidrógeno a la 2-pentanona con el complejo $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})\{4,4'\text{-(CO}_2\text{H)}_2\text{-bipy}\}][\text{Cl}]$ (**7a**) en presencia de *p*-cimeno libre. La conversión resultante es muy inferior a la que se obtiene en ausencia de areno (Tabla 6, Entrada 4). Este descenso de la actividad parece estar de acuerdo con un mecanismo que involucra la descoordinación total del ligando *p*-cimeno, desplazamiento que estaría inhibido en presencia de areno libre.

Finalmente, cabe resaltar que el ligando bipyridina juega un papel importante en la actividad del sistema catalítico. Ya hemos visto como la modificación de las propiedades electrónicas del ligando bipy afecta notablemente a la eficiencia del proceso. Pero hemos observado además, que el precursor $[\{\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})\}_2]$ (**6**) es totalmente inactivo en la transferencia de hidrógeno al ácido levulínico, lo que pone de manifiesto la importancia del ligando 2,2'-bipyridina.

Conclusiones

III.-CONCLUSIONES

De todos los hechos descritos en el presente *Trabajo* se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- i. Los complejos areno-rutenio(II) $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(x,x'\text{-R}_2\text{-bipy})][\text{Cl}]$ ($x,x' = 3,3'$, R = CO₂H (**7d**); $x,x' = 5,5'$, R = CO₂H (**7b**); $x,x' = 4,4'$, R = CO₂H (**7a**), R = CO₂Me (**10**), R = H (**11**), R = Me (**12**), R = OMe (**13**)) han mostrado ser capaces de promover la transferencia de hidrógeno a la 2-pentanona y al ácido levulínico en medio acuoso, dando lugar a la formación selectiva de 2-pentanol y de γ -valerolactona, respectivamente. Los mejores resultados se han obtenido con el derivado dimetoxi $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})\{4,4'\text{-(OMe)}_2\text{-bipy}\}][\text{Cl}]$ (**13**).
- ii. La actividad catalítica del proceso catalítico depende fuertemente del pH del medio, obteniéndose los rendimientos más elevados a pH = 4 y pH = 10. Todas las observaciones experimentales parecen indicar que en medio básico, la transferencia de hidrógeno está promovida por nano-partículas generadas *in situ*, mientras que en medio ácido las reacciones están catalizadas por una especie metálica molecular.
- iii. El sistema catalítico desarrollado representa uno de los muy pocos descritos hasta la fecha capaces de transformar el ácido levulínico en γ -valerolactona en condiciones de reacción suaves (80°C). También cabe mencionar que constituye uno de los muy pocos ejemplos de catalizadores moleculares empleado en estos procesos.

Parte experimental

IV.-PARTE EXPERIMENTAL

IV.1.-Condiciones generales de reacción

Todas las reacciones descritas en el presente Trabajo se han llevado a cabo en condiciones de atmósfera de nitrógeno seco, empleando líneas de vacío y técnicas de Schlenk convencionales. El dietiléter y el diclorometano, fueron secados a través de un sistema de purificación de disolventes Pure-Solv de Scharlab. El metanol ha sido destilado bajo atmósfera de nitrógeno, empleando el metóxido de magnesio como agente deshidratante.

IV.2.-Técnicas empleadas en la caracterización de los compuestos

Los compuestos que se describen en el presente *Trabajo* han sido caracterizados empleando las siguientes técnicas:

Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN): Los espectros de resonancia magnética nuclear han sido realizados en espectrómetros BRUKER AMX-400 a 400.1 MHz (^1H), 100.6 MHz (^{13}C), BRUKER DPX-300, BRUKER AC-300 y BRUKER NAV-300 conectado permanentemente a un intercambiador automático de muestras BACS-60 a 300.1 MHz (^1H), 75.5 MHz (^{13}C), empleando tubos de 5 mm de diámetro. Los espectros se han registrado a 18°C empleando metanol deuterado, cloroformo deuterado o agua deuterada. Los valores de los desplazamientos químicos (δ) están expresados en partes por millón (ppm) tomando como referencia externa la señal del tetrametilsilano (TMS) para ^1H y ^{13}C . La multiplicidad de las señales aparece entre paréntesis de acuerdo con la secuencia detallada a continuación: s = singulete, sa = singulete ancho, d = doblete, dd = doblete de dobletes, sept = septuplete. Las constantes

de acoplamiento J vienen expresadas en Hz. Para facilitar la asignación de los espectros de RMN de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ de todos los compuestos descritos en el presente *Trabajo* se han realizado experimentos DEPT.

Espectroscopía de infrarrojo (IR): Los espectros de infrarrojo han sido registrados en un espectrofotómetro Perkin-Elmer 1720-XFT. Todos ellos se han efectuado en estado sólido (pastillas de KBr) recogiendo una zona del espectro comprendida entre 4000 y 400 cm^{-1} . La intensidad de las bandas de absorción viene indicada entre paréntesis por: f = fuerte, mf = muy fuerte. El error en la determinación de las posiciones de las absorciones es del orden de $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$.

Análisis elemental de C, H y N: Los análisis elementales de C, H y N para los compuestos aquí descritos se han realizado en los servicios científico-técnicos de la Universidad de Sevilla.

Cromatografía de gases (CG): Los análisis por cromatografía de gases se han realizado en un aparato Hewlett Packard HP6890 equipado de un detector de ionización de llama (FID), utilizando la columna capilar HP-Chiral-20B (30 m de longitud y 0.25 mm de diámetro interno). Se ha empleado helio como gas portador, trabajando con flujo constante de 4 mL/min.

IV.3.-Preparación de los compuestos de partida

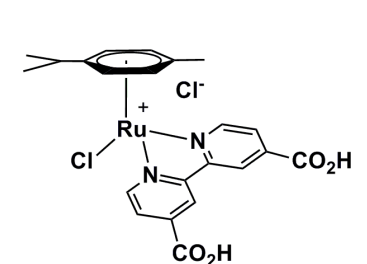
Todos los reactivos utilizados fueron adquiridos de fuentes comerciales y usados sin posterior purificación a excepción de los ligandos bipyridina 4,4'-(CO_2H)₂-bipy (**2a**),¹⁷ 5,5'-(CO_2H)₂-bipy (**2b**),¹⁷ 6,6'-(CO_2H)₂-bipy (**2c**),¹⁷ 3,3'-(CO_2H)₂-bipy (**2d**),¹⁸

4,4'-(CO₂Me)₂-bipy (**3**),¹⁹ 4,4'-(OH)₂-bipy (**5**),²⁰ y de los complejos metálicos [$\{\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})(\eta^6\text{-}p\text{-cimenos})\}_2$] (**6**)⁵² y [$\{\text{RuI}(\mu\text{-I})(\eta^6\text{-}p\text{-cimenos})\}_2$] (**8**)^{34,35} que han sido obtenidos utilizando las metodologías sintéticas descritas en la bibliografía.

IV.4.-Síntesis y caracterización de los complejos areno-rutenio(II) $[\text{RuX}(\eta^6\text{-}p\text{-cimenos})(x,x'\text{-R}_2\text{-bipy})][\text{X}]$ (X = Cl, I).

A una suspensión del complejo dímero [$\{\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})(\eta^6\text{-}p\text{-cimenos})\}_2$] (**6**) (0.31 g, 0.5 mmol, 1.0 mmol de Ru) en 20 mL de MeOH, se añade la correspondiente bipyridina disustituída (1.1 mmol). La mezcla resultante se calienta a reflujo (temperatura del baño = 80°C) durante 1 hora. Transcurrido este tiempo, la disolución amarilla obtenida se enfría hasta temperatura ambiente y se evapora hasta sequedad. El residuo aceitoso se agita en presencia de 20 mL de éter dietílico hasta formación de un sólido anaranjado o amarillo. Éste se lava con éter dietílico (3 x 15 mL) y se seca a vacío. La caracterización de los derivados, se detalla a continuación:

$[\text{RuCl}(\eta^6\text{-}p\text{-cimenos})\{4,4'\text{-(CO}_2\text{H)}_2\text{-bipy}\}][\text{Cl}]$ (**7a**)



Sólido amarillo

Rendimiento: 94 %

IR (KBr): 1720 (f) cm⁻¹.

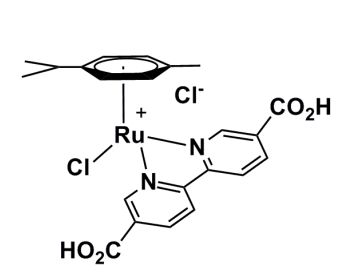
⁵² M. A. Bennett, T. N. Huang, T. W. Matheson, A. K. Smith, *Inorg. Synth.* **1982**, 21, 74.

RMN ^1H (D_2O , NaCl): $\delta = 0.93$ (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$, CHMe_2), 2.16 (s, 3 H, ArMe), 2.54 (sept, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$, CHMe_2), 5.89 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$, CH de *p*-cimeno), 6.13 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$, CH de *p*-cimeno), 8.09 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$, H-5,5' de bipy), 8.78 (s, 2 H, H-3,3' de bipy), 9.53 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$, H-6,6' de bipy). Espectro registrado en presencia de NaCl para evitar la formación del acuo-complejo correspondiente $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})\{4,4'\text{-(CO}_2\text{H)}_2\text{-bipy}\}][\text{Cl}]_2$ (**7a'**).

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CD_3OD): $\delta = 17.5$ (s, Me), 20.9 (s, CHMe_2), 31.0 (s, CHMe_2), 84.9 (s, CH de *p*-cimeno), 87.2 (s, CH de *p*-cimeno), 104.8 (s, C de *p*-cimeno), 106.0 (s, C de *p*-cimeno), 123.3 (s, C-3,3' de bipy), 126.7 (s, C-5,5' de bipy), 142.0 (s, C-2,2' de bipy), 155.3 (s, C-4,4' de bipy), 156.4 (s, C-6,6' de bipy), 164.3 (s, COOH).

Análisis elemental (%): Teórico para $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{Ru}$ (550.41 g/mol): C, 48.01; H, 4.03; N, 5.09. Encontrado: C, 48.13; H, 3.98; N, 4.99.

$[\text{RuCl}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})\{5,5'\text{-(CO}_2\text{H)}_2\text{-bipy}\}][\text{Cl}]$ (7b**)**



Sólido naranja

Rendimiento: 80 %

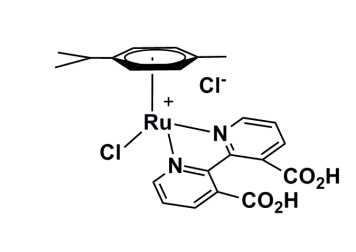
IR (KBr): 1716 (f) cm^{-1} .

RMN ^1H (D_2O , NaCl): $\delta = 1.13$ (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$, CHMe_2), 2.29 (s, 3 H, ArMe), 2.74 (sept, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$, CHMe_2), 5.98 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$, CH de *p*-cimeno), 6.23 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$, CH de *p*-cimeno), 8.73 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$, H-5,5' de bipy), 8.78 (dd, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$, $^4J_{\text{HH}} = 1.8$, H-4,4' de bipy), 9.87 (d, 2 H, $^4J_{\text{HH}} = 1.8$, H-2,2' de bipy). Espectro registrado en presencia de NaCl para evitar la formación del acuo-complejo correspondiente $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})\{5,5'\text{-(CO}_2\text{H)}_2\text{-bipy}\}][\text{Cl}]_2$ (**7b'**).

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CD_3OD): $\delta = 16.9$ (s, Me), 21.3 (s, CHMe_2), 31.2 (s, CHMe_2), 84.2 (s, CH de *p*-cimeno), 87.1 (s, CH de *p*-cimeno), 104.6 (s, C de *p*-cimeno), 105.7 (s, C de *p*-cimeno), 124.6 (s, C-5,5' de bipy), 131.1 (s, C-3,3' de bipy), 140.4 (s, C-4,4' de bipy), 155.8 (s, C-2,2' de bipy), 156.0 (s, C-6,6' de bipy), 164.3 (s, COOH).

Análisis elemental (%): Teórico para $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{Ru}$ (550.41 g/mol): C, 48.01; H, 4.03; N, 5.09. Encontrado: C, 48.22; H, 4.18; N, 5.18.

$[\text{RuCl}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})\{3,3'\text{-(CO}_2\text{H)}_2\text{-bipy}\}][\text{Cl}]$ (7d**)**



Sólido naranja

Rendimiento: 90 %

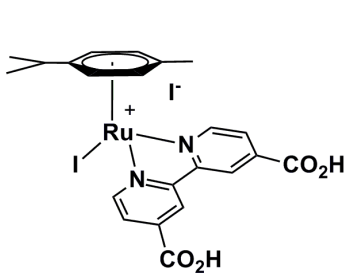
IR (KBr): $\nu_{(\text{CO})} = 1732$ (f) cm^{-1} .

RMN ^1H (D_2O , NaCl): $\delta = 0.96$ (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$, CHMe_2), 2.22 (s, 3 H, Me), 2.52 (sept, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$, CHMe_2), 5.87 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$, CH de *p*-cimeno), 6.12 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$, CH de *p*-cimeno), 7.83 (dd, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$, $^3J_{\text{HH}} = 5.7$, H-5,5' de bipy), 8.47 (dd, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$, $^4J_{\text{HH}} = 1.4$, H-4,4' de bipy), 9.53 (dd, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 5.7$, $^4J_{\text{HH}} = 1.4$, H-6,6' de bipy). Espectro registrado en presencia de NaCl para evitar la formación del acuo-complejo correspondiente $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})\{3,3'-(\text{CO}_2\text{H})_2\text{-bipy}\}][\text{Cl}]_2$ (**7'd**).

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CD_3OD): $\delta = 13.7$ (s, Me), 17.8 (s, CHMe_2), 20.7 (s, CHMe_2), 83.5 (s, CH de *p*-cimeno), 86.9 (s, CH de *p*-cimeno), 104.6 (s, C de *p*-cimeno), 105.7 (s, C de *p*-cimeno), 126.7 (s, C-5,5' de bipy), 133.9 (s, C-3,3' de bipy), 139.9 (s, C-4,4' de bipy), 154.6 (s, C-2,2' de bipy), 156.5 (s, C-6,6' de bipy), 165.1 (s, COOH).

Análisis elemental (%): Teórico para $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{Ru}$ (550.40 g/mol): C, 48.01; H, 4.03; N, 5.09. Encontrado: C, 48.21; H, 4.11; N, 4.98.

$[\text{RuI}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})\{4,4'-(\text{CO}_2\text{H})_2\text{-bipy}\}][\text{I}]$ (9**)**



Sólido marrón

Rendimiento: 90 %

Preparado siguiendo una metodología sintética similar a la empleada para la obtención del análogo clorado $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})\{4,4'-(\text{CO}_2\text{H})_2\text{-bipy}\}][\text{Cl}]$ (**7a**), pero

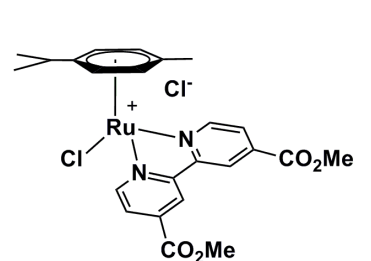
utilizando el precursor dimérico [$\{\text{RuI}(\mu\text{-I})(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})\}_2$] (**8**) en lugar de [$\{\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})\}_2$] (**6**).

IR (KBr): 1717 (f) cm^{-1} .

RMN ^1H (D_2O): $\delta = 0.91$ (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$, CHMe_2), 2.33 (s, 3 H, ArMe), 2.64 (sept, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$, CHMe_2), 5.80 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$, CH de $p\text{-cimeno}$), 5.94 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$, CH de $p\text{-cimeno}$), 7.96 (dd, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$, $^4J_{\text{HH}} = 1.5$, H-5,5' de bipy), 8.76 (sa, 2 H, H-3,3' de bipy), 9.38 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$, H-6,6' de bipy).

Análisis elemental (%): Teórico para $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{I}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{Ru}$ (733.36 g/mol): C, 36.03; H, 3.02; N, 3.82. Encontrado: C, 35.92; H, 2.97; N, 3.95.

[RuCl($\eta^6\text{-}p\text{-cimeno}$)\{4,4'-(CO₂Me)₂-bipy}\][Cl] (10**)**



Sólido amarillo

Rendimiento: 86 %

IR (KBr): 1730 (f) cm^{-1} .

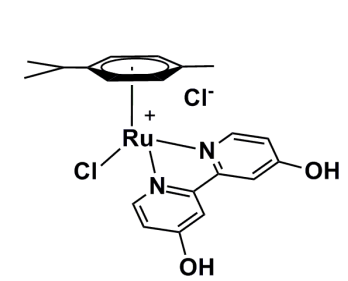
RMN ^1H (CDCl_3): $\delta = 1.11$ (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$, CHMe_2), 2.36 (s, 3 H, Ar-Me), 2.77 (sept, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$, CHMe_2), 4.09 (s, 6 H, OMe), 6.29 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$, CH de

p-cimeno), 6.45 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$, CH de *p*-cimeno), 8.33 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 4.8$, H-5,5' de bipy), 8.71 (s, 2 H, H-3,3' de bipy), 10.1 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 4.8$, H-6,6' de bipy).

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CD_3OD): $\delta = 18.9$ (s, Me), 22.0 (s, CHMe_2), 31.4 (s, CHMe_2), 85.3 (s, CH de *p*-cimeno), 87.9 (s, CH de *p*-cimeno), 105.5 (s, C de *p*-cimeno), 106.2 (s, C de *p*-cimeno), 122.5 (s, C-3,3' de bipy), 127.2 (s, C-5,5' de bipy), 140.4 (s, C-2,2' de bipy), 154.9 (s, C-4,4' de bipy), 158.1 (s, C-6,6' de bipy), 163.4 (s, COOMe).

Análisis elemental (%): Teórico para $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{Ru}$ (578.45 g/mol): C, 49.83; H, 4.53; N, 4.84. Encontrado: C, 49.76; H, 4.47; N, 5.00.

$[\text{RuCl}(\eta^6\text{-}i\text{p-cimeno})\{4,4'\text{-(OH)}_2\text{-bipy}\}][\text{Cl}]$ (14)



Sólido naranja

Rendimiento: 78%

IR (KBr): 2500 (mf) cm^{-1} .

RMN ^1H (D_2O , NaCl): $\delta = 0.93$ (d, 6 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$, CHMe_2), 2.15 (s, 3 H, ArMe), 2.50 (sept, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$, CHMe_2), 5.71 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$, CH de *p*-cimeno), 5.97 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$, CH de *p*-cimeno), 7.11 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$, $^4J_{\text{HH}} = 2.7$, Ar-H-5,5' de bipy), 7.61 (s, 2 H, H-3,3' de bipy), 9.02 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$, H-6,6' de bipy).

Espectro registrado en presencia de NaCl para evitar la formación del acuo-complejo correspondiente $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})\{4,4'\text{-(OH)}_2\text{-bipy}\}][\text{Cl}]_2$.

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CD_3OD): $\delta = 17.7$ (s, Me), 21.1 (s, CHMe_2), 31.2 (s, CHMe_2), 83.6 (s, CH de p -cimeno), 86.1 (s, CH de p -cimeno), 102.9 (s, C de p -cimeno), 103.4 (s, C de p -cimeno), 110.8 (s, C-3,3' de bipy), 115.0 (s, C-5,5' de bipy), 155.8 (s, C-6,6' de bipy), 156.4 (s, C-2,2' de bipy), 167.6 (s, COH).

Análisis elemental (%): Teórico para $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{Ru}$ (494.39 g/mol): C, 48.59; H, 4.49; N, 5.67. Encontrado: C, 48.71; H, 4.53; N, 5.52.

IV.5.-Procedimiento general para los procesos de transferencia de hidrógeno catalíticos

Ensayos catalíticos

En un tubo sellado se introducen, bajo atmósfera inerte, el catalizador de rutenio apropiado $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(x,x'\text{-R}_2\text{-bipy})][\text{Cl}]$ (5.2-27 mg; 1-5 mol% en Ru), el sustrato correspondiente (1 mmol) y 5 mL de una disolución acuosa de NaO_2CH (4 M, ver detalle en el siguiente apartado). La mezcla de reacción se calienta a 80 °C durante 24 horas. Transcurrido este tiempo, se ha tomado un alícuota del medio de reacción (aprox. 20 μL) que, tras extracción y dilución con diclorometano, se analizó por cromatografía de gases.

Preparación de las disoluciones acuosas de NaO₂CH

En un matraz aforado de 25 mL, se prepara una disolución acuosa de NaO₂CH de concentración 4 M (6.80 g, 0.1 mol de NaO₂CH). El pH de esta disolución se ajusta posteriormente a una valor de 4 por adición de HCOOH concentrado. En su caso (ver Discusión de Resultados), el pH se puede ajustar a 4 empleando HNO₃, H₂SO₄ o HCl concentrado. El ajuste de pH a valores superiores a 8 se ha llevado a cabo por adición de una disolución acuosa concentrada de NaOH. En todos los casos, el pH de la disolución final se ha controlado con un pHmetro WTW 320/SET-0. Por otra parte, cabe mencionar que el volumen de las disoluciones ácidas o básicas añadidas es pequeño en comparación con el volumen total de la disolución, con lo que se puede considerar que la concentración en NaO₂CH se mantiene aproximadamente a 4 M.

IV.6.-Métodos cromatográficos empleados para el seguimiento de las reacciones catalíticas

Dadas las diferentes propiedades físico-químicas de los sustratos empleados, cada uno de ellos ha requerido la puesta a punto de un método cromatográfico de separación específico. A continuación se detalla cada uno de estos métodos:

2-pentanona: *Columna empleada:* Columna capilar HP-Chiral-20B. *Programa de temperatura:* Isoterma a 75°C de 5 minutos de duración. *Tiempos de retención:* t_R (2-pentanona) = 1.55 minutos; t_R (2-pentanol) = 2.26 minutos.

Ácido levulínico: *Columna empleada:* Columna capilar HP-Chiral-20B. *Programa de temperatura:* Se parte inicialmente de una isoterma a 150°C durante 2 minutos, y luego se aumenta la temperatura del horno hasta 220°C empleando una

rampa de 20°C/minuto. *Tiempos de retención:* t_R (γ -valerolactona) = 1.45 minutos; t_R (ácido levulínico) = 2.90 minutos.

