

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS DE RUTENIO (II)
USANDO LIGANDOS DE 3-ACETILPIRIDINA Y 4-ACETILPIRIDINA, COMO
POSIBLES CATALIZADORES EN LA ESTERIFICACIÓN ENTRE ÁCIDO
ACÉTICO Y N-PENTANOL**

JESSICA RUIZ ORTIZ



**FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
SANTIAGO DE CALI
2013**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS DE RUTENIO (II)
USANDO LIGANDOS DE 3-ACETILPIRIDINA Y 4-ACETILPIRIDINA, COMO
POSIBLES CATALIZADORES EN LA ESTERIFICACIÓN ENTRE ÁCIDO
ACÉTICO Y N-PENTANOL.**

JESSICA RUIZ ORTIZ

Tesis presentada como requisito parcial para optar por el título de Químico

Director

ALBERTO BOLAÑOS RIVERA Ph.D.

**UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
SANTIAGO DE CALI
2013**

UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
SANTIAGO DE CALI

JESSICA RUIZ ORTIZ

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS DE RUTENIO (II)
USANDO LIGANDOS DE 3-ACETILPIRIDINA Y 4-ACETILPIRIDINA, COMO
POSIBLES CATALIZADORES EN LA ESTERIFICACION ENTRE ÁCIDO
ACETICO Y N-PENTANOL

PALABRAS CLAVE:

Catálisis homogénea

Rutenio

Ligandos N-heterocíclicos

Esterificación

Ácido acético

1-pentanol



PARTE 2. Autorización para publicar y permitir la consulta y uso de obras en el Repositorio Institucional.

Con base en este documento, Usted autoriza la publicación electrónica, consulta y uso de su obra por la UNIVERSIDAD DEL VALLE y sus usuarios de la siguiente manera;

a. Usted otorga **una (1) licencia especial para publicación de obras en el repositorio institucional de la UNIVERSIDAD DEL VALLE** (Parte 1) que forma parte integral del presente documento y de la que ha recibido una (1) copia.

Si autorizo ☒

No autorizo ☐

b. Usted autoriza para que la obra sea puesta a disposición del público en los términos autorizados por Usted en los literales a), y b), con la **Licencia Creative Commons Reconocimiento - No comercial - Sin obras derivadas 2.5 Colombia** cuyo texto completo se puede consultar en <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.5/co/> y que admite conocer.

Si autorizo ☒

No autorizo ☐

Si Usted no autoriza para que la obra sea licenciada en los términos del literal b) y opta por una opción legal diferente descríbala¹:

En constancia de lo anterior,

Título de la obra:

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS DE BUTENO
(II) USANDO LIGANDOS DE 3-ACETILPIRIDINA Y 2-ACETILPIRIDINA,
COMO POSIBLES CATALIZADORES EN LA ESTERIFICACIÓN ENTRE
ÁCIDO ACÉTICO Y N-PENTANOL

Autores:

Nombre:

JESSICA RUIZ ORTIZ

Firma: JESSICA RUIZ ORTIZ
C.C. 1130 680684

Nombre:

Firma: _____
C.C. _____

Nombre:

Firma: _____
C.C. _____

Fecha: 20 / OCT / 2013

(Si desea una versión digital del formulario, una vez esté diligenciado utilice los programas "pdfcreator" o "Dopdf", los cuales le permitirán convertir el archivo a pdf y así podrá guardarlo)

¹ Los detalles serán expuestos de ser necesario en documento adjunto



UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE CIENCIAS
ACTA DE EVALUACION DE TRABAJO DE GRADO
PROGRAMA ACADEMICO DE QUIMICA

JURADO CONFORMADO POR:

1. DR. ALBERTO BOLAÑOS RIVERA
2. DR. DORIAN POLO

El día 24 de Octubre de 2013 a las 3:00 P.M se llevó a cabo la ENTREGA DE LA EVALUACION () SUSTENTACION (X) del INFORME FINAL DEL TRABAJO DE GRADO titulado **"SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS DE RUTENIO (II) USANDO LIGANDOS DE 3-ACETILPIRIDINA, COMO POSIBLES CATALIZADORES EN LA ESTERIFICACIÓN ENTRE ÁCIDO ACÉTICO Y N-PENTANOL"**. Presentado por la estudiante JESSICA RUIZ ORTIZ código 1032202 bajo la dirección del Dr. ALBERTO BOLAÑOS RIVERA.

Candidato a Grado para la ceremonia de:

RESULTADO DE LA EVALUACION:

(X) APROBADO .
() REPROBADO.

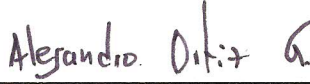
Se recomienda modificaciones: SI (X) NO ().

OBSERVACIONES:

Realizar modificaciones sugeridas


ALBERTO BOLAÑOS RIVERA
DIRECTOR


DORIAN POLO
JURADO


ALEJANDRO ORTIZ
DIRECTOR PROGRAMA ACADÉMICO

A mi Madre y mi padre, por su amor, sus valiosos consejos, paciencia, respaldo económico y su incondicional apoyo en cada uno de mis logros y tropiezos.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco enormemente a todas aquellas personas que siempre estuvieron ahí para ayudarme en todas las formas posibles, que me apoyaron en los momentos que más lo necesitaba.

A mis **padres, José Bonney Ruiz y Marlene Ortiz** por su inmenso amor, cariño, dedicación, apoyo moral y económico, comprensión, mimos, y consejos en los momentos más difíciles, porque sin ellos nada de esto sería posible. Muchas gracias por darme mucho más de lo que necesito y merezco, los Amo.

A **mis amigos y compañeros, ponchis, Gus, Cata, Mafe, Alejo, Gilmer**, por ayudarme a avanzar profesionalmente y llenar estos años de tantos momentos hermosos, risas, viajes, regalos, cumpleaños, y tantas invitaciones inolvidables.

A mi compañero de investigación **Edward Ramírez** por su invaluable colaboración, por ayudarme a avanzar en el trabajo y no dejarme vencer por los miedos y las dudas.

Al doctor **Alberto Bolaños Rivera**, director de tesis, por tener confianza en mí y darme la oportunidad de realizar el trabajo de grado en su grupo de investigación y por invertir parte de su valioso tiempo en mi proyecto.

Al doctor ***Julián Diel Urresta***, por guiarme, tener la disponibilidad de tiempo para escuchar mis dudas y ayudarme con mi tesis, y por confiar en mí y ofrecerme un proyecto de investigación similar a mi tesis que enriqueció mis conocimientos.

Al doctor ***Jaime Restrepo***, por brindarme su conocimiento, ayudarme a ser una persona más responsable, por confiar en mí, por su apoyo y brindarme la oportunidad de ser monitora.

A todos ***los profesores del departamento de química*** que me brindaron su conocimiento para formarme profesionalmente, a los cuales admiro y respeto profundamente.

A ***Luis Eduardo Hurtado y Carlos Rodríguez***, por su carisma e inmensa colaboración en la toma de análisis de la parte experimental.

A la ***Universidad Del Valle*** por permitirme crecer en conocimiento y valores, y hacer de mí una mejor persona.

A ***Dios*** por ponerme esta carrera y a estas personas en mi camino, y haberme dado la oportunidad de pasar por todos estos momentos.

RESUMEN

Los ésteres amílicos son ésteres usados como saborizantes y son de importancia comercial en la industria alimentaria con una producción anual muy alta debido a su fuerte sabor y olor a plátano. Por lo general son producidos por la reacción química de un alcohol con un ácido orgánico en presencia de un catalizador ácido¹ o por extracción de fuentes naturales.² Los productos naturales obtenidos por el segundo método son muy caros y la demanda supera la oferta.

Con la presente propuesta de investigación se pretenden realizar esterificaciones con ácido acético y alcohol n-amílico, estas esterificaciones se realizarán en medio catalítico usando complejos de Ru, tales compuestos son: $\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{PPh}_3)_2(3\text{-acetilpiridina})_2$, $\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{PPh}_3)_2(4\text{-acetilpiridina})_2$, estos catalizadores se caracterizarán por medio de técnicas espectroscópicas de IR, NMR (^1H – ^{31}P), y análisis elemental.

Los análisis de las reacciones de esterificación se realizaron mediante la cromatografía de gases, donde se pudieron observar los efectos de la temperatura y la relación catalizador:sustrato.

OBJETIVOS

Objetivo general

Estudiar la actividad catalítica en fase homogénea de los compuestos de rutenio usando ligandos de trifenilfosfina, 3-acetilpiridina (3-acpy) y 4-acetilpiridina (4-acpy), en la esterificación de ácido acético y alcohol n-amílico.

Objetivos específicos:

- Sintetizar catalizadores de rutenio, fosfina y N-heterocíclicos a partir del tricloruro de rutenio trihidratado, del ligando trifenilfosfina y de los ligandos piridínicos: 3-acetilpiridina y 4-acetilpiridina.
- Efectuar la caracterización espectroscópica con IR y RMN (^1H - ^{31}P), de los catalizadores de $\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N-het})_2$.
- Sintetizar ésteres a partir de ácido acético con alcohol n-amílico, en medio catalítico usando catalizadores de Ru.
- Separar los productos obtenidos en la catálisis por medio de la técnica GC, para determinar el porcentaje de conversión.

CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. ESTERIFICACIÓN	1
1.2. COMPUESTOS DE COORDINACIÓN.....	3
1.3. CATALISIS HOMOGÉNEA	4
1.4. TRIFENILFOSFINA COMO LIGANDO.....	4
1.5. LA PIRIDINA COMO LIGANDO	6
1.6. ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO	8
1.7. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.....	10
2. ANTECEDENTES Y PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	11
2.1. COMPLEJOS CON LIGANDOS TRIFENILFOSFINA Y HETEROCÍCLICOS NITROGENADOS.....	11
2.2. ESTERIFICACIÓN	13
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	15
3.1. REACTIVOS Y SOLVENTES.....	15
3.3.1. GASES.....	15
3.1.2. REACTIVOS.....	15
3.1.3. SOLVENTES.....	15
3.2. EQUIPOS	16
3.2.1. ANALIZADOR ELEMENTAL.....	16
3.2.2. ESPECTRÓMETRO.....	16
3.2.3 EQUIPO RMN.....	16

3.2.4. CROMATÓGRAFO DE GASES.....	16
3.3. APLICACIÓN DE LOS CATALIZADORES EN LA REACCIÓN ESTERIFICACIÓN.....	17
4. ANALISIS DE RESULTADOS.....	19
4.1. SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES.....	19
4.1.1. SINTESIS DEL PRECUSOR $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$	19
4.1.2. SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N-Het})_2$	20
4.2. SOLUBILIDAD.....	21
4.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES.	22
4.3.1. ANÁLISIS ELEMENTAL	22
4.3.2. ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO	23
4.3.2.1. BANDAS IR PARA LIGANDOS N-HET.	24
4.3.2.2. BANDAS IR PARA TRIFENILFOSFINA	24
4.3.2.3. BANDAS IR PARA LOS ENLACES M-L.....	25
4.3.3. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.....	27
4.3.3.1. ESPECTROS RMN - ^1H	27
4.3.3.2. ESPECTROS RMN ^{31}P	29
4.4. CATÁLISIS DE ESTERIFICACION	30
4.4.1. EFECTO DE LA TEMPERATURA.....	32
4.4.2. EFECTO DEL TIEMPO	33
4.4.3. EFECTO DE LA RELACIÓN CATALIZADOR / SUSTRATO (C/S).....	34

4.4.4. COMPARACIÓN DE LOS PORCENTAJES DE CONVERSION	
SEGÚN EL CATALIZADOR EMPLEADO.....	36
5. CONCLUSIONES	42
6. REFERENCIAS	44

LISTA DE FIGURAS, GRAFICAS E IMAGENES

Figura 1. Mecanismo general para una esterificación de Fischer.....	2
Figura 2. Estructura molecular de la trifenilfosfina.....	5
Figura 3. Enlace entre un metal y un ligando aceptor del fósforo.....	6
Figura 4. Deslocalización electrónica del benceno y de la piridina.....	6
Figura 5. Estructuras de resonancia de la piridina.....	7
Figura 6. Ligandos piridínicos 3 y 4-acetilpiridina usados en la síntesis de los catalizadores.....	8
Figura 7. Tipo de vibraciones moleculares.....	9
Figura 8. Estructura molecular del catalizador de Wilkinson $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$	11
Figura 9. Proceso batch, síntesis de acetatos en la industria.....	14
Figura 10. Montaje usado para las reacciones de esterificación.....	18
Figura 11. Síntesis del precursor $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$	19
Figura 12. Síntesis de catalizadores con ligandos N-het (3-acetilpiridina y 4-acetilpiridina).....	20
Figura 13. Estructura molecular del complejo $\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{PPh}_3)_2(3\text{-acpy})_2$ indicando la enumeración de los protones.....	28
Figura 14. Estructura molecular del complejo $\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{PPh}_3)_2(4\text{-acpy})_2$ indicando la enumeración de los protones.....	29
Figura 15. Reacción de esterificación entre ácido acético y n-pentanol, obteniendo como producto acetato de n-amilo.....	31
Figura 16. Acetato de n-pentilo, producto de la esterificación.....	32
Figura 17. Cromatograma estándar de Acetato de pentilo.....	32
Figura 18. Cromatograma de la reacción de esterificación usando el catalizador $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(3\text{-acpy})_2$ 90°C, 24 h y relación catalizador:sustrato 1:500.....	37

Figura 19. Cromatograma de la reacción de esterificación usando el catalizador $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(4\text{-acpy})_2$ 90°C, 24 h y relación catalizador:sustrato 1:500.....	38
Figura 20. Estructuras moleculares de los catalizadores sintetizados de la forma $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{x-acpy})_2$	39
Figura 21. Formación de la especie activa.....	41
Figura 22. Reacción para la producción de citrato de tri-2-etilhexilo.....	42
 Gráfica 1. Efecto del tiempo en el porcentaje de conversión durante la reacción de esterificación usando el catalizador $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{x-acpy})_2$	34
Gráfica 2. Porcentaje de conversión de las reacciones de esterificación a diferentes relaciones catalizador: sustrato.....	36

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Método usado para el análisis de las reacciones catalíticas en el cromatógrafo de gases.....	17
Tabla 2. Porcentaje de rendimiento del precursor sintetizado $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$	19
Tabla 3. Porcentaje de rendimiento de los complejos sintetizados.....	20
Tabla 4. Solubilidad de los complejos $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N-het})_2$ en diferentes solventes.....	21
Tabla 5. Resultados del análisis elemental de C,H y N de los catalizadores $\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{PPh}_3)_2(3\text{-acpy})_2$ y $\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{PPh}_3)_2(4\text{-acpy})_2$	22
Tabla 6. Frecuencias de absorción infrarroja del precursor $\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{PPh}_3)_3$	23
Tabla 7. Frecuencias de absorción infrarroja de los catalizadores estudiados.....	26
Tabla 8. Desplazamiento químico de los protones que sufren resonancia en los complejos $\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{PPh}_3)_2(3\text{-acpy})_2$ y $\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{PPh}_3)_2(4\text{-acpy})_2$	29
Tabla 9. Porcentajes de conversión a diferente tiempo, para la reacción de esterificación del ácido acético con n-pentanol a 80°C, 24 h, usando como catalizador $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(3\text{-acpy})_2$, relación cat:sust 1:500.....	35
Tabla 10. Porcentajes de conversión a diferente tiempo, para la reacción de esterificación del ácido acético con n-pentanol a 80°C, 24 h, usando como catalizador $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(4\text{-acpy})_2$, relación cat:sust 1:500.....	37
Tabla 11. Porcentajes de conversión a diferentes relaciones catalizador:sustrato, para la reacción de esterificación a 80°C, 24 h.	38

ABREVIATURAS

M-L	enlace químico metal-ligando
Ru	rutenio
Ph	fenilo
CO	monóxido de carbono
Ru-Cl	enlace entre Rutenio y nitrógeno
Ru-N	enlace entre Rutenio y nitrógeno
Ru-P	enlace entre Rutenio y fósforo
C-C	enlace entre carbono y carbono
py	piridina
3-acpy	3-acetilpiridina
4-acpy	4-acetilpiridina
PPh ₃	trifenilfosfina
N-het	ligando heterocíclico nitrogenado
FT-IR	Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier
RMN- ¹ H	Resonancia magnética nuclear protónica
RMN- ¹³ C	Resonancia magnética nuclear de carbono 13
RMN- ³¹ P	Resonancia magnética nuclear de fósforo 31
GC	Cromatografía de gases
ppm	partes por millón
MeOH	metanol
KOH	hidróxido de potasio
cat:sust	relación catalizador:sustrato

ANEXOS

Anexo 1: Espectro IR en la zona 4000-500 cm^{-1} para el complejo $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(3\text{-acpy})_2$.

Anexo 2: Espectro IR en la zona 400-200 cm^{-1} para el complejo $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(3\text{-acpy})_2$.

Anexo 3: Espectro IR en la zona 4000-500 cm^{-1} para el complejo $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(4\text{-acpy})_2$.

Anexo 4: Espectro IR en la zona 400-200 cm^{-1} para el complejo $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(4\text{-acpy})_2$.

Anexo 5: Espectro RMN-para el complejo $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(3\text{-acpy})_2$.

Anexo 6: Espectro RMN-para el complejo $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(4\text{-acpy})_2$.

Anexo 7: Espectros RMN ^{31}P para los complejos $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(3\text{-acpy})_2$ [Arriba] y $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(4\text{-acpy})_2$ [Abajo].

1. INTRODUCCIÓN

Los ésteres de cadena corta son muy utilizados en el comercio como materia prima en perfumes y esencias saborizantes, confiterías, solventes, agentes sintéticos, cosmetología, fármacos y para la preparación de plásticos³. Acetatos de Etilo, propilo, amilo y de isoamilo se utilizan con frecuencia como componentes de aroma.⁴ Actualmente, la mayoría de los ésteres simples utilizados comercialmente son de origen sintético, a pesar de los ésteres de forma natural en grandes cantidades en las grasas, aceites y ceras. Por lo general, son producidos por la reacción química de un alcohol con un ácido orgánico en presencia de un catalizador ácido⁵ o por extracción de fuentes naturales.⁶ Los productos naturales obtenidos por el segundo método son muy caros y la demanda supera la oferta.

1.1. ESTERIFICACIÓN

La esterificación es el nombre que recibe el proceso por el cual se lleva a cabo la síntesis de un éster, este compuesto es el resultado de la reacción química entre un alcohol y un ácido carboxílico.

Los ésteres son de gran importancia en la industria química, anualmente se producen grandes cantidades de estos, en especial los ésteres de glicerol, los acetatos de etilo, butilo, amilo, vinilo y nitrato de celulosa entre otros.¹

Se han desarrollado diferentes procesos para la obtención de los ésteres, entre los más comunes se encuentra la esterificación de Fisher-Speier, La reacción fue descrita por vez primera por Emil Fischer y Arthur Speier en 1895 (ver figura 1). La mayoría de ácidos carboxílicos son aptos para la reacción, pero el alcohol debe ser generalmente un alcohol primario o secundario. Los alcoholes terciarios son susceptibles a la eliminación, y los fenoles suelen ser muy poco reactivos para dar rendimientos útiles el método consiste en la formación por reflujo de un éster

haciendo reaccionar ácido carboxílico y alcohol, utilizando un catalizador ácido, normalmente este catalizador es ácido sulfúrico, ácido fosfórico y en reacciones con sustratos más sensibles se utiliza DCC.⁷

Este procedimiento presenta inconvenientes debido a que la esterificación debe llevarse a cabo a altas temperaturas durante largos tiempos de reacción (Los tiempos de reacción comunes varían de 1 a 10 horas a temperaturas de 60-110°C.), tiempo durante el cual el alcohol puede sufrir reacciones de eliminación formando olefinas, esterificación con el ácido sulfúrico, la formación del correspondiente éter simétrico o la descarboxilación del ácido que se piensa esterificar.²

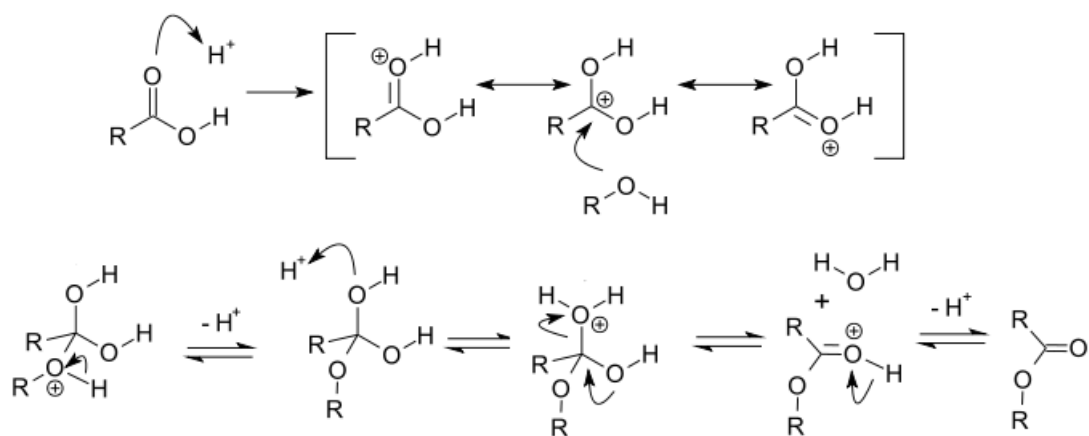


Figura 1. Mecanismo general para una esterificación de Fischer.⁸

Los ésteres son los que dan olor y sabor a muchas frutas y es por eso que son utilizados en la elaboración de agentes aromatizantes utilizados en productos de confitería, chicles, bebidas, bebidas alcohólicas, alimentos en general, y así sucesivamente, en fragancias son usados en perfumes, cosméticos, jabones, pasta dental, enjuague bucal, etc. Y saborizantes en la industria de la perfumería y

confitería. La mayoría son sintéticos y se encuentra un gran número de compuestos disponibles.⁷

1.2. COMPUESTOS DE COORDINACIÓN

Los compuestos de coordinación son compuestos que están formados por un átomo o ión metálico central, el cual se encuentra acompañado de un número de átomos moléculas o iones, llamados ligandos.

Los compuestos de coordinación tienen innumerables aplicaciones en diversos campos de la industria y la innovación, también en la vida cotidiana y la supervivencia de los seres vivos, debido a que se encuentran en productos de limpieza, industria farmacéutica, textil, alimenticia, además de ser parte fundamental del funcionamiento adecuado de los seres vivos, un claro ejemplo de esto son dos de las sustancias biológicas más importantes, la hemoglobina y la clorofila, ellas contienen iones de hierro y magnesio rodeados por anillos de porfirina respectivamente.

Los fundamentos modernos de la química de coordinación fueron estudiados por el químico Suizo Alfred Werner quien demostró que las moléculas neutras estaban directamente enlazadas al metal. Posteriormente estos estudios fueron usados por G. N. Lewis y Sidwick, para darle un giro a la teoría, y proponer que el enlace M-L requiere la donación de un par electrónico de valencia para su formación.⁹

Un complejo de coordinación se puede interpretar como un compuesto formado por un ácido y una base de Lewis, formando entre ellos un enlace covalente o dativo. El enlace metal-ligando (M-L) se fundamenta con los estudios de Lewis, donde se definió un ligando como cualquier molécula o ión que tenga la capacidad de donar por lo menos un par electrónico, la mayoría de iones de los metales de transición *d* poseen orbitales *d* disponibles en los que puede aceptar pares

electrónicos (ácido de Lewis) y el ligando es aquel que puede donarlo (base de Lewis).

1.3. CATÁLISIS HOMOGÉNEA

Un catalizador es una sustancia que aumenta la velocidad de una reacción pero no experimenta ningún cambio químico neto. La catálisis homogénea es aquella donde los reactivos y el catalizador forman un sistema homogéneo con una sola fase, sea líquida o gaseosa, entre las que más se destacan se encuentran la llamada catálisis ácido-base.

En numerosos estudios se ha demostrado que los catalizadores homogéneos son más activos, no requieren elevadas temperaturas para lograr alta selectividad, requiere condiciones de reacción más suaves a la vez que genera menos subproductos, esto es posible con la selección adecuada del metal, de los ligandos, del solvente.

La catálisis homogénea por complejos de metales de transición ha tenido un alto crecimiento industrial en las últimas dos décadas debido a que al emplear estos procesos es posible obtener altos rendimientos, así como productos de alta pureza.¹⁰

1.4. TRIFENILFOSFINA COMO LIGANDO

La Trifenilfosfina se sintetizó por primera vez en 1904, por Sauvage y Pfeiffer. Esta molécula se utiliza tanto en síntesis orgánica, en la reacción de Wittig que permite sintetizar alquenos a partir de aldehídos y cetonas; como también en las reacción de Suzuki, la de Mitsunobu, como ligando de catalizadores ya que se descubrió que las fosfinas, en especial la trifenilfosfina, funcionaban como un ligando capaz de aumentar la velocidad de muchas de las reacciones que aún se estudian como es el caso de la hidrogenación y la hidroformilación entre otros.¹¹

Uno de los principales catalizadores que usa la trifenilfosfina como ligando es el catalizador de Wilkinson RhCl(PPh)_3 , catalizador que ha revolucionado en las reacciones de catálisis homogénea por su selectividad y especificidad, debido a esto despertó gran interés científico en los químicos inorgánicos abriendo la puerta para sintetizar y estudiar las propiedades catalíticas de muchos compuestos organometálicos.

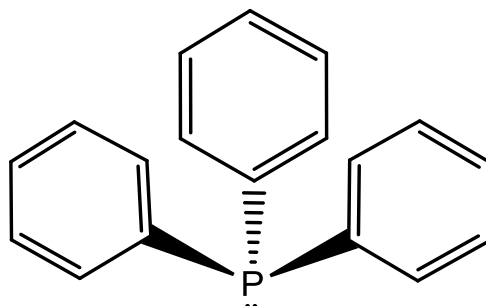


Figura 2. Estructura molecular de la trifenilfosfina.

La trifenilfosfina es un ligando muy importante en química inorgánica y organometálica debido a que el par de electrones libres que están sobre el fósforo de la trifenilfosfina (ver figura 2) puede ser donado fácilmente al núcleo del metal debido al carácter π ácido de los fenilos. (Ver figura 3). Tiene un comportamiento parecido al monóxido de carbono y puede sustituirlo en diversos complejos metálicos preferiblemente con el átomo central en bajos estados de oxidación. Modificando así las características químicas se tiene acceso a numerosos catalizadores ampliamente utilizados.¹²

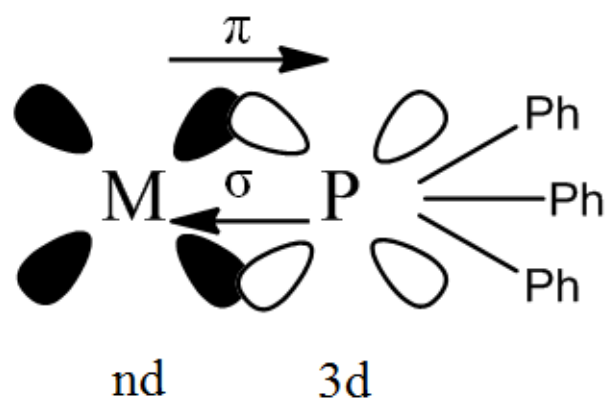


Figura 3. Enlace entre un metal y un ligando aceptor del fósforo.

1.5. LA PIRIDINA COMO LIGANDO

La piridina es una base de Lewis débil y se clasifica como aromática, por sus propiedades similares a las del benceno. Los ligandos nitrogenados que poseen hibridación sp^2 en un sistema aromático (ver figura 4), tienen una extensa química de coordinación. El nitrógeno posee un par electrónico libre que queda disponible para formar un orbital molecular deslocalizado. La presencia de dobles enlaces C=N y C=C habilita la posibilidad de ataques nucleofílicos.¹³

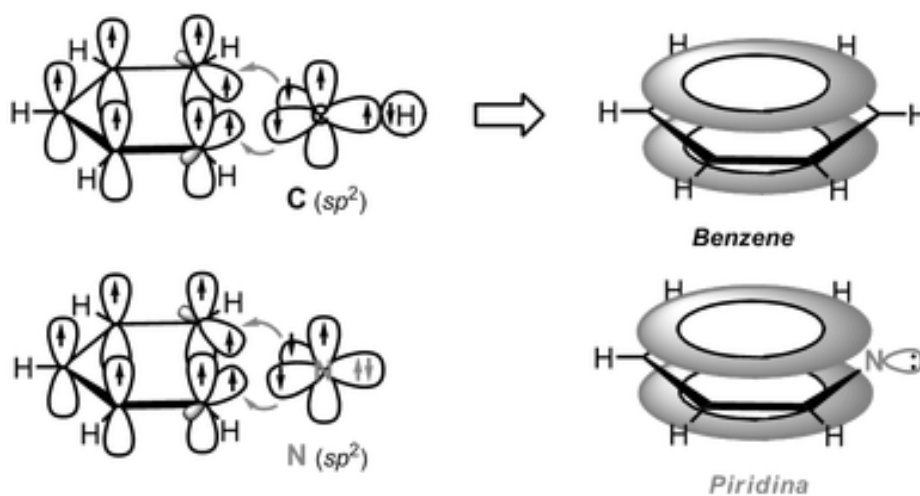


Figura 4. Deslocalización electrónica del benceno y de la piridina

Los ligandos de la familia de la piridina pueden coordinarse a los metales de transición ya que éstos últimos son especies electrofílicas que poseen orbitales disponibles. Estos ligandos pueden estabilizar los estados altos y bajos de los números de oxidación de los iones metálicos en geometrías cuadrado planar, tetraédricas y octaédricas, por lo que se aprovecha el hecho de que ocurra el traslape de orbitales llenos del metal hacia los orbitales de baja energía del ligando por un sistema π más conocido como una retrodonación.¹⁴ Esto ocurre porque los ligandos de la familia de la piridina tienen los orbitales HOMO y LUMO con la energía ideal para que la interacción con los orbitales del metal.¹²

La piridina posee un sistema conjugado de seis electrones π que se encuentran deslocalizados sobre el anillo. La molécula es plana y sigue la regla de Hückel para los sistemas aromáticos. A diferencia del benceno, la densidad electrónica no se encuentra distribuida uniformemente en el anillo, hecho que explica el efecto inductivo negativo en el átomo de nitrógeno. A continuación se muestran las estructuras de resonancia de la piridina. (Ver Figura 5).

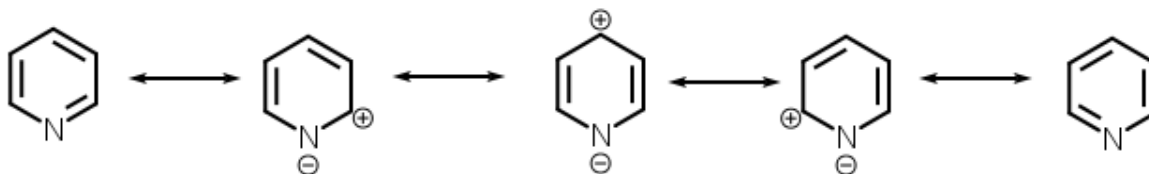


Figura 5. Estructuras de resonancia de la piridina

Los ligandos en el anillo de piridina tienen un efecto importante en el comportamiento de la nube electrónica y la capacidad para recibir densidad electrónica proveniente del metal acomplexado. Los ligandos electrodonantes reducen la capacidad de retrodonación metal-ligando mientras que ligandos electroatrayentes facilitarán la recepción de carga; la orientación del sustituyente

también es un factor clave porque determina las posiciones activas o inactivas para la transferencia de carga tanto del ligando hacia el metal y visceversa.¹⁵

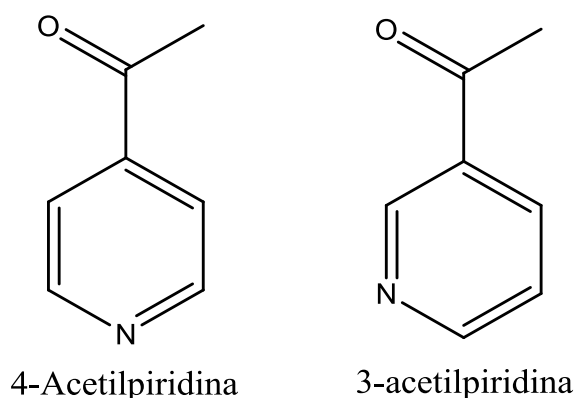


Figura 6. Ligandos piridínicos 3 y 4-acetilpiridina usados en la síntesis de los catalizadores.

1.6. ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO

La espectroscopia de infrarrojo es una técnica analítica instrumental de gran utilidad en la caracterización de compuestos debido a que permite conocer el principal grupo o grupos funcionales y otros enlaces más que pueden proporcionar una fórmula aproximada.

Esta información se observa del espectro de absorción que se obtiene cuando el compuesto se ha sometido a la acción de la radiación infrarroja en el espectrofotómetro.

Todas las moléculas poseen movimiento vibracional continuo. Estas vibraciones suceden a valores cuantizados de energía. Las frecuencias de vibración de cada uno de los enlaces en una molécula son dependientes de la masa de los átomos involucrados y de la fuerza de unión entre ellos.

Existen dos tipos de vibraciones fundamentales para las moléculas, la primera recibe el nombre de stretching que comprende los movimientos de tensión y elongación, donde los enlaces cambian su distancia, y la segunda clase llamada bending donde se encuentran los movimientos de flexión o deformación, en este varía el ángulo que forman dos enlaces.¹⁶

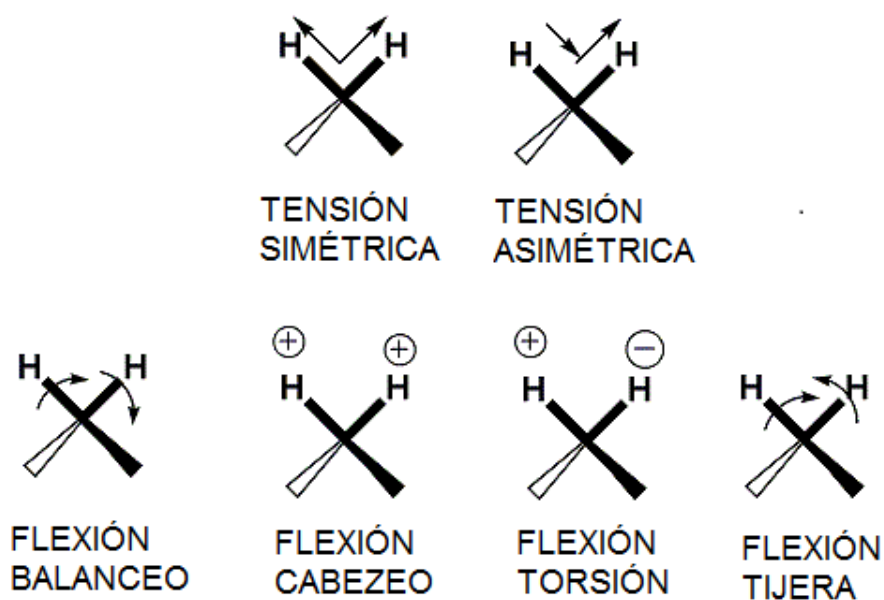


Figura 7. Tipo de vibraciones moleculares.

Cuando se hace incidir la energía infrarroja es necesario que esta sea del mismo valor que la energía de vibración que poseen las moléculas de la sustancia a analizar, de lo contrario no es posible la absorción de la energía infrarroja por parte de la molécula. En el espectro de infrarrojo aparecerán bandas de absorción a distintos valores de frecuencia y de longitud de onda.

En el caso del complejo analizado, las vibraciones se pueden dar por el esqueleto del complejo como las vibraciones que se dan entre Ru-L y L-Ru-L, o por parte de los ligandos trifenilfosfina y acetilpiridina, teniendo en cuenta que las alteraciones que puede tener el espectro IR que comprende la parte de los ligandos, no son significativas cuando este se coordina con el metal.⁹

1.7. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

La técnica espectroscópica de resonancia magnética nuclear RMN, es una de las técnicas que mayor información puede brindar sobre la estructura de un compuesto orgánico, a diferencia de la información que suministra la espectroscopia de infrarrojo la cual nos ayuda con la determinación de los enlaces o grupos funcionales, la técnica de RMN nos ayuda a determinar la estructura del esqueleto hidrocarbonado del complejo.

Para poder emplear esta técnica los núcleos deben tener un momento magnético distinto de cero. Esta condición no la cumplen los núcleos con número másico y número atómico par (ej: ^{12}C ó ^{16}O). Los núcleos más importantes en la caracterización de los complejos sintetizados son: ^1H , ^{13}C y ^{31}P .

Cuando este tipo núcleos atómicos son sometidos a un campo magnético externo absorben radiación electromagnética en la región de radiofrecuencias. Como la frecuencia exacta de esta absorción depende del entorno de estos núcleos, este análisis se puede emplear para saber cómo está rodeado el núcleo y así determinar la estructura de la molécula en donde éstos se encuentran.

Los núcleos de número cuántico de espín nuclear igual a $1/2$, carecen de un momento cuadrupolar eléctrico que produce un ensanchamiento de las señales de RMN. Una de las características más importantes es que el isótopo sea abundante en la naturaleza, debido a que la intensidad de la señal es proporcional a la concentración de esos núcleos activos. Es por esta razón que el más empleado en la elucidación de estructuras es el ^1H , llamada espectroscopia de resonancia magnética nuclear de protón. Seguida por RMN ^{13}C , aunque se trata de un núcleo poco abundante y poco sensible.¹⁶

2. ANTECEDENTES Y PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

2.1. COMPLEJOS CON LIGANDOS TRIFENILFOSFINA Y HETEROCÍCLICOS NITROGENADOS.

Wilkinson y colaboradores,¹⁷ sintetizaron los catalizadores de rodio modificados. Estos catalizadores son muy activos en condiciones suaves (aprox. 18 bar, 110 °C) y producen una regio¹⁸ y quimioselectividad muy superior a los catalizadores de cobalto. La elevada actividad, permite trabajar a concentraciones muy bajas de catalizador/metal, hecho que compensa el elevado precio del rodio con respecto al cobalto.

Wilkinson y Stephenson sintetizaron nuevos complejos de tricloruro de rutenio hidratado en metanol obteniendo el complejo clorotris(trifenilfosfina) rodio (I), un compuesto de coordinación de fórmula química $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$, este compuesto es utilizado como precursor para la síntesis de los catalizadores usados en las reacciones de esterificación que se realizaron en el presente trabajo.¹⁹

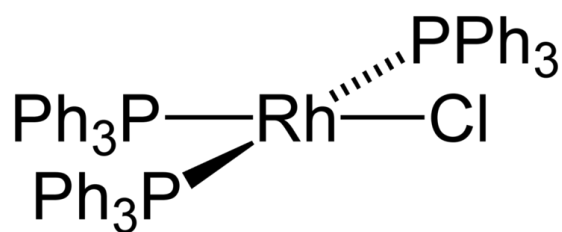


Figura 8. Estructura molecular del catalizador de Wilkinson $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$

Este complejo es un excelente precursor para la síntesis de otros compuestos de rutenio(II) con trifenilfosfina ya que con el solvente adecuado, el $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ puede disociarse y pasar a la forma $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (intermediario), hecho que ocasiona la sustitución de una o más moléculas de trifenilfosfina, con una

estequiometría de una molécula de PPh_3 por dos ligandos nuevos que se enlazan a la esfera de coordinación del rutenio.²⁰

Debido a que las fosfinas presentan un efecto *trans* 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.¹⁸

La piridina y formadores de quelatos como la 2,2'-bipy, forman fácilmente complejos estables con muchos iones de metales de transición, y se han empleado extensamente en química inorgánica.²¹ Uno de las características más sobresalientes del uso de ligandos N-heterocíclicos, es la presencia de bandas de transferencia de carga, lo cual facilita la adición oxidativa en reacciones como la hidrogenación y la hidroformilación.²²

Smith y Hamilton,²³ sintetizaron el complejo $\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})_2$ bajo atmósfera de monóxido de carbono (CO); este método ha sido empleado ampliamente para preparar otros dicaciones de los complejos de rutenio.

En el año de 1996, Argüello²⁴ reportaron la síntesis, caracterización y actividad catalítica de algunos complejos de Ru(II) con ligandos N-heterocíclicos como la 4-vinilpiridina, 4-cianopiridina y 4-bipiridina, y los aplicó a la hidrogenación en fase homogénea del ciclohexeno y el benzaldehído

Poco tiempo después, Cuenú,¹⁸ determinó propiedades térmicas, conductividad eléctrica y efectos del solvente en estudios en catalizadores de la forma $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N-het})_2$, usándolo en reacciones de hidrogenación del ciclohexeno y canfeno.

Balanta²⁵, sintetizó y aplicó los catalizadores $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{py})_2$ y $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(4\text{-t-butpy})_2$ a la hidrogenación en fase homogénea de la bencilidenacetona donde se observó buena conversión y selectividad hacia la hidrogenación del doble enlace respecto al del grupo carbonilo.

En 1990 Konda et al,²⁶ publicaron el trabajo de complejos de rutenio como catalizadores intermoleculares en reacciones de hidroacilación y transesterificación de olefinas con aldehídos.

En el grupo de investigación del Doctor Alberto Bolaños en la Universidad del Valle, se han realizado diversos estudios en catálisis homogénea empleando complejos de rodio y rutenio usando ligandos fosfina y N-heterocíclicos.

2.2. ESTERIFICACIÓN

En el 2003 G.A. Macedo y colaboradores utilizaron lipasas microbianas producidas por *Geotrichum* sp. Y *Rhizopus* sp, las cuales fueron preparados y probados como catalizadores en la esterificación de alcohol isoamílico y ácido butírico en sistema libre de solventes. Las condiciones óptimas encontradas para alcanzar el rendimiento máximo de éster (75%) son los siguientes: RM = 1, 5:1, L = 5.5% (w/w), 40°C, después de 48 h de tiempo de reacción, obteniendo una amplia selectividad y estereoselectividad.²⁷

En el 2009 Zeheng Yang y compañía trabajaron con nanorods, β -MnO₂, un nuevo y eficiente catalizador desarrollado para la síntesis de acetato isoamílico. El catalizador nanorod β -MnO₂ fue preparado por calcinación del precursor nanorod γ -MnOOH. El nanorods β -MnO₂ ha demostrado ser un excelente catalizador para la síntesis de acetato isoamílico, con un alto rendimiento de 93,15% en las siguientes condiciones óptimas: relación molar ácido acético / alcohol isoamílico (1,8:1), la dosis del catalizador (0,2% en peso total), temperatura de reacción (126°C) y tiempo de reacción (3,5 h). El mecanismo y la cinética de la reacción catalítica también se estudiaron.²⁸

Posteriormente en el mismo año Murat Yilmaztekin y colaboradores utilizaron la *Saturnus Williopsis* una levadura que es capaz de convertir el alcohol isoamílico en acetato isoamílico. El objetivo de este estudio fue el de incrementar la

formación de acetato isoamílico por la adición de aceite de fusel en la proporción de 1%, 2% y 3% (v / v) a base de melaza, medio de fermentación con Saturnus W. Se encontró que la bioconversión de añadir aceite de fusel en acetato isoamílico era posible y una adición de aceite de fusel 1% dió lugar a un aumento en la concentración de acetato isoamílico 118 a 354 mg / L.²⁹

En la industria como es el caso de Sucroal S.A. donde se producen acetatos derivados del ácido cítrico usan diferentes tipos de catalizadores. El catalizador utilizado en los procesos depende del proceso como tal, es decir, para los procesos batch (por lotes) de acetato de butilo, isobutilo e isoamilo, se utiliza ácido metanosulfónico y para los procesos continuos como el acetato de etilo y de propilo se maneja la resina amberlyst 15.

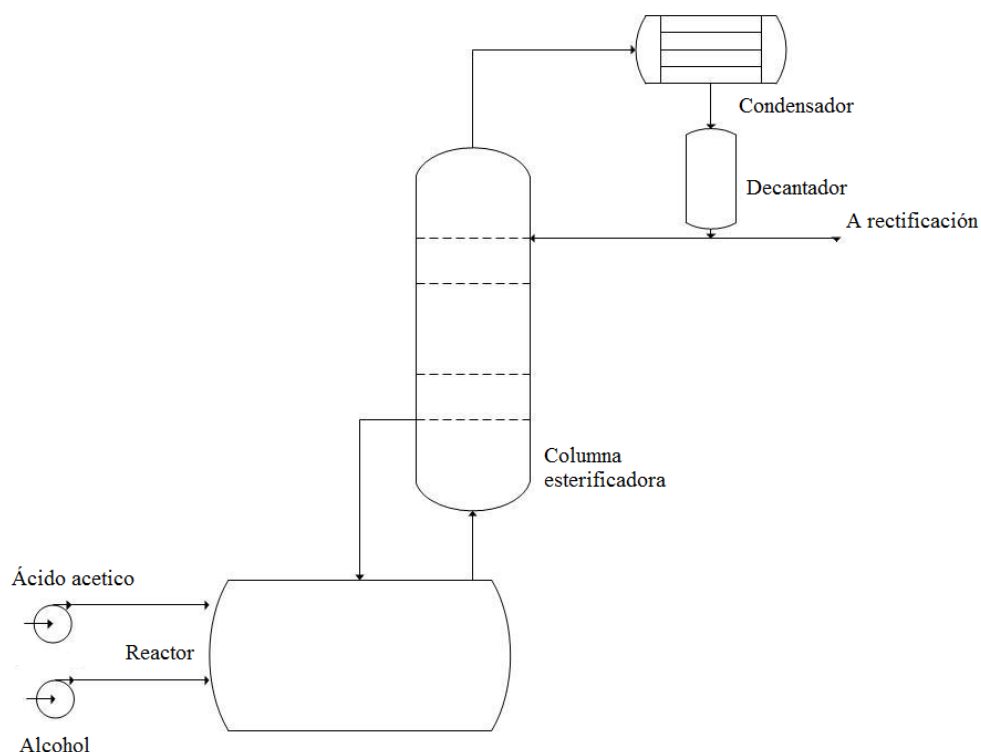


Figura 9. Proceso batch síntesis de acetatos en la industria.

Teniendo en cuenta los documentos anteriores, y otros similares, se llevará a cabo un estudio donde se miraran las mejores condiciones para obtener un mayor porcentaje de rendimiento que el obtenido con otros catalizadores.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. REACTIVOS Y SOLVENTES

3.1.1. GASES

En la síntesis de los complejos organometálicos, y en algunos ensayos de esterificación se usó atmósfera inerte en el cual se empleó nitrógeno grado 5.0 adquiridos en cryogas.

3.1.2. REACTIVOS

Los compuestos tricloruro de rutenio trihidratado $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, trifenilfosfina PPh_3 , 3-acetilpiridina y 4-acetilpiridina como se observa en la figura 6 (pág. 8), empleados en la síntesis de los catalizadores fueron adquiridos en la casa química Aldrich y se emplearon en la síntesis de los complejos con previa purificación.

3.1.3. SOLVENTES

Acetona ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) Metanol (CH_3OH) y Diclorometano (CH_2Cl_2) fueron adquiridos de la marca Sigma-Aldrich. El Acetato de Etilo ($\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), y Éter etílico ($(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$) se adquirieron en Honeywell, el Hexano (C_6H_{14}) y Tolueno ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$) fueron adquiridos en la Mallinckroolt.

3.2. EQUIPOS

3.2.1. Analizador elemental

Los catalizadores sintetizados fueron analizados en el equipo *THERMO CHN Analyzer FlashEA 1112 Series* de la Universidad del Valle para conocer el porcentaje de carbono, hidrógeno y nitrógeno en cada uno de los catalizadores.

3.2.2. Espectrómetro

Los espectros IR fueron registrados por el equipo SHIMADZU IRAffinity-1 *FT infrared Spectrophotometer* 4000-225cm⁻¹ de la Universidad del Valle, mediante el método de dispersión en pastilla de KBr.

3.2.3. Equipo RMN

Los espectros de RMN se obtuvieron del equipo de la Universidad del Valle AVANCE II 400 BRUKER, empleando DMSO-*d*6 (Merck) como solvente. El software manejado por este equipo de RMN-400 MHz para la obtención de los espectros es el TopSpin, y se utilizó el MestReC para el procesamiento de los espectros.

3.2.4. Cromatógrafo de gases

Las reacciones de catálisis fueron analizadas en el equipo GC-HP 6890 de la Universidad del Valle, con detector de ionización de llama FID, Los cromatogramas obtenidos fueron procesados mediante el software Agilent. Los análisis se realizaron usando el siguiente método.

Tabla 1. Método usado para el análisis de las reacciones catalíticas en el cromatógrafo de gases.

	Velocidad (°C/min)	Temperatura final (°C)	Tiempo de espera (min)	Tiempo final (min)
Inicial	-	35	7	7
Rampa 1	5	70	0	14

Los análisis cromatográficos se realizaron en el modo splitless del inyector y un volumen de inyección de 2 µL, usando una columna HP-5. Los cromatogramas obtenidos fueron procesados mediante el software Agilent.

3.3. APLICACIÓN DE LOS CATALIZADORES EN LA REACCIÓN ESTERIFICACIÓN.

La actividad catalítica de los complejos sintetizados fue analizada durante la reacción de esterificación entre el ácido acético y el alcohol amílico, en atmósfera inerte de nitrógeno; esta reacción se llevó a cabo en un balón con tres bocas conectado a una trampa de azeótropo, un condensador el cual estaba a su vez conectado a una columna Vigreux.

La reacción de esterificación se realizó con diferentes relaciones catalizador sustrato: 1:500 a 1:1000 y 1:1500; la temperatura escogida fue de 90°C debido a que a mayor temperatura la reacción se evaporaba totalmente, y a menor temperatura, la catálisis de las primeras horas de reacción no era significativa. Todas las reacciones de esterificación se realizaron durante 24 horas, de cada reacción realizada se tomaron un promedio de 5 muestras a diferentes horas y

posteriormente se inyectaron en el cromatógrafo de gases para observar el avance de la reacción.

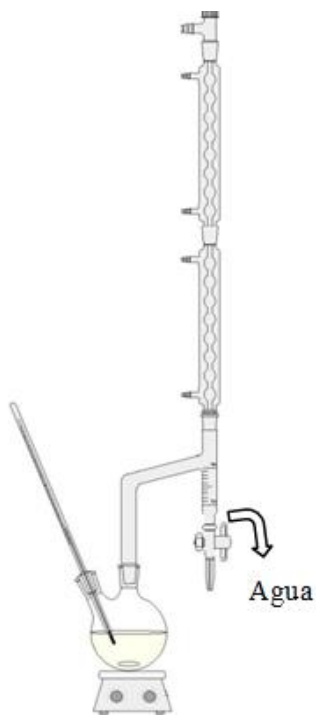


Figura 10. Montaje usado para las reacciones de esterificación.

4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

4.1.1. SÍNTESIS DEL PRECURSOR $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$

Se realiza la preparación de los complejos siguiendo la metodología de Stephenson y Wilkinson a partir del tricloruro de rutenio (III) trihidratado y trifenilfosfina en exceso, usando como solvente metanol y burbujeo continuo de nitrógeno.

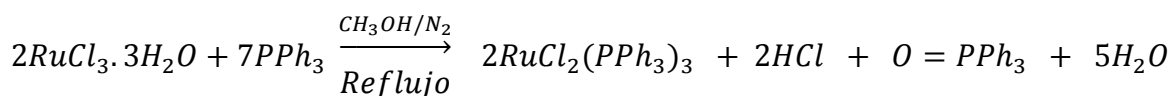


Figura 11. Síntesis del precursor $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$

Esta reacción se llevó a cabo durante 3 horas en atmósfera inerte (nitrógeno). La presencia de precipitado marrón indicó el final de la síntesis, posteriormente se filtró y se lavó con hexano caliente con el fin de eliminar el exceso de trifenilfosfina presente, confirmándose la eliminación de éstos al observar cristales blancos en el equipo de filtración. El sólido que se obtuvo se secó en el horno a 35°C durante 2 horas.

Tabla 2. Porcentaje de rendimiento del precursor sintetizado $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$.

Compuesto	Cantidad (mmol)
$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1,1511
PPh_3	6,8882
$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$	2,2764
Porcentaje de rendimiento	89,62%

El compuesto fue caracterizado con espectroscopia de infrarrojo.

4.1.2. SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS $RuCl_2(PPh_3)_2(N-Het)_2$

Preparación de los complejos de rutenio (II) a partir del precursor diclorotris(trifenilfosfina)rutenio(II) y ligandos N-heterocíclicos: 3-acetilpiridina (3-acpy) y 4-acetilpiridina (4-acpy) en reflujo, usando acetona como solvente y atmósfera inerte de nitrógeno, como se muestra en la siguiente reacción.

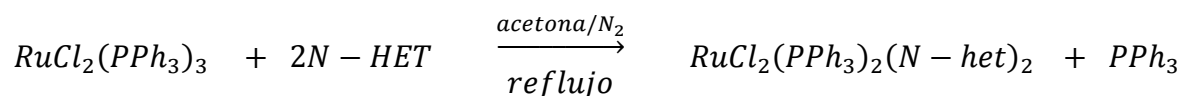


Figura 12. Síntesis de catalizadores con ligandos N-het (3-acetilpiridina y 4-acetilpiridina).

Caracterización de los complejos $Ru(II)-(N\text{-heterocíclico})$ por medio del análisis elemental y espectroscópico con las técnicas: IR, RMN ($^1H - ^{31}P$).

Tabla 3. Porcentaje de rendimiento de los complejos sintetizados

	3-acetilpiridina	4-acetilpiridina
$RuCl_2(PPh_3)_3$ (mmol)	0,3636	0,2112
N-Het (mmol)	0,3294	0,1907
Catalizador obtenido (mmol)	0,1524	0,0831
% de rendimiento	92,50	87,15

En varias ocasiones se intentó sintetizar este mismo complejo, usando el ligando 2-acetilpiridina, pero al momento de caracterizarlo con IR no se observaba la señal del carbonilo, lo que nos daba a entender que el complejo no se había formado.

4.2. SOLUBILIDAD

A los complejos sintetizados se les realizaron pruebas de solubilidad, y se logró determinar que son especialmente solubles en solventes polares apróticos, en la tabla se puede observar esta tendencia.

Tabla 4. Solubilidad de los complejos $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N-het})_2$ en diferentes solventes.

Solvente	Complejo	
	$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(3\text{-acpy})_2$	$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(4\text{-acpy})_2$
Agua	-	-
Diclorometano	+	+
DMSO	+	+
Hexano	-	-
Metanol	-	-

(-) = no es soluble, (+) = soluble.

4.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

La caracterización de los catalizadores $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(3\text{-acpy})_2$ y $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(4\text{-acpy})_2$ se realizó por medio de análisis elemental, espectroscopia de infrarrojo, resonancia magnética nuclear RMN ^1H , y ^{31}P .

Posteriormente se efectuara la caracterización de los esteres finales, acetato de amilo, usando cromatografía de gases.

4.3.1. ANÁLISIS ELEMENTAL

Los resultados de análisis elemental se compararon con los calculados teóricamente teniendo en cuenta la fórmula molecular de cada uno y el porcentaje de C, N y H que contenía cada uno de los catalizadores, estos resultados se pueden observar en la tabla 5.

Tabla 5. Resultados análisis elemental de C, H y N de los catalizadores $\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{PPh}_3)_2(3\text{-acpy})_2$ y $\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{PPh}_3)_2(4\text{-acpy})_2$.

Compuesto	Calculado			Experimental		
	% C	%H	%N	% C	%H	%N
$\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{PPh}_3)_2(3\text{-acpy})_2$	63,97	4,72	2,98	61,93	4,45	2,61
$\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{PPh}_3)_2(4\text{-acpy})_2$	63,97	4,72	2,98	65,07	4,71	2,32

4.3.2. ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO

Bandas IR de los catalizadores $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N-het})_2$

Parte de la caracterización de los catalizadores se realizó utilizando análisis infrarrojo, donde se observaron las vibraciones ocasionadas por los enlaces de los ligandos y el precursor, la región infrarroja en que se realizaron los análisis fue entre 4000- 225 cm^{-1} este rango abarca las vibraciones fundamentales de la parte orgánica y las ocasionadas por los metales de transición.¹⁶

En las tablas 6 y 7 se muestran las bandas características encontradas para los espectros IR del precursor $\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{PPh}_3)_3$ y los catalizadores $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(3\text{-acpy})_2$ y $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(4\text{-acpy})_2$

Tabla 6. Frecuencias de absorción infrarroja del precursor $\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{PPh}_3)_3$

Bandas	Frecuencia (cm^{-1})
Vibración	
C-H	2051,91
sobretonos	1667-2000
C=C	1480,6 y 1433,63
Monosustitucion	743,99 y 649,16
P-C	518,33
Ru-P	322,4
Ru-Cl	302,11 y 279,78
Deformación	
C-H	960 – 1275
C-P-C	495,06 y 454,62

4.3.2.1. BANDAS IR PARA LIGANDOS N-HET.

Los N-Heterocíclicos en este caso corresponden a la 3-acetilpiridina y 4-acetilpiridina, en 3050 cm^{-1} aparece de vibración de tensión del enlace C-H del anillo piridínico, en la región cercana a 1580 los anillos aromáticos presentan una banda de vibración de tensión del enlace C=C, la banda alrededor de 1690 corresponde a la vibración de tensión del enlace C=O del grupo acetyl del ligando. Una banda característica de los compuestos piridínicos, es la vibración de tensión del enlace C-N, que aparece $1340\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$ debido al doble enlace que presenta el enlace C=N cuando está conjugado, las bandas en la región entre 1000 cm^{-1} y 960 cm^{-1} , son características de las vibraciones de deformación de los anillos aromáticos enlace C-H en el plano.³⁰

4.3.2.2. BANDAS IR PARA TRIFENILFOSFINA

Teniendo en cuenta lo reportado en la literatura³¹ se pudieron identificar las bandas características para la trifenilfosfina, las bandas 1480 cm^{-1} y 1430 cm^{-1} son las bandas de vibración de tensión del enlace C=C, posteriormente se observa en 730 cm^{-1} y 695 cm^{-1} las bandas de flexión que indican la monosustitución del anillo aromático, posteriormente aparece alrededor de 517 cm^{-1} una banda de vibración de tensión del enlace C-P. Normalmente se observa una banda adicional cercana a 1080 cm^{-1} debidas a una vibración aromática de tensión del enlace C-P. Por último se observa cerca de 320 cm^{-1} una banda ocasionada por vibración de tensión del enlace Ru-P.³²

Lo anterior nos confirma que entre el ligando trifenilfosfina y el metal existe una interacción.

4.3.2.2. BANDAS IR PARA LOS ENLACES M-L

Las bandas características de las vibraciones de tensión del enlace M-L, se encuentran a bajas frecuencias en la región fundamental (500 cm^{-1} - 250 cm^{-1}), región indispensable para estudiar los complejos de Ru. Alrededor de 350 cm^{-1} y 280 cm^{-1} se observan dos bandas debidas a las vibraciones de estiramiento asimétrico y simétrico de los enlaces Ru-Cl, lo cual coincide con una isomería cis del complejo, a una frecuencia cercana de 330 cm^{-1} aparece una banda de vibración de tensión del enlace Ru-P, y por último aparece cerca de 415 cm^{-1} la banda de estiramiento simétrico del enlace Ru-N.³³

El espectro de infrarrojo ayuda a deducir que la estructura de los catalizadores es cis- $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N-het})_2$.

Tabla 7. Frecuencias de absorción infrarroja de los catalizadores estudiados.

Bandas	Frecuencia (cm ⁻¹)	
	Ru(Cl) ₂ (PPh ₃) ₂ (3-acpy) ₂	Ru(Cl) ₂ (PPh ₃) ₂ (4-acpy) ₂
Vibración		
=C-H	3053.33	3054.21
C=O	1692.85	1693.42
C=O, N=C-H	1568,03	1591,37
C=C, PPh₃	1478.77	1480.53
P-C	1431.57	1430.58
Deformación / N-het.		
-CH₃	1359.92	1360.18
C-O	1273.81	1274.11
-PPh₃	1087.80	1087.84
-C-H anillo aro. Mon.	722.10, 695.79	747.24, 696.22
Ru-N	415.11,	414.13,
Ru-Cl	330.35	350.00
Ru-P	300.74	329.29
Ru-Cl	282.01	288.57

4.3.3. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

4.3.3.1. ESPECTROS RMN ^1H .

Con el fin de obtener información sobre el ambiente químico de los hidrógenos que contienen los catalizadores sintetizados, se realizaron análisis de resonancia magnética nuclear protónica, estos resultados se describieron, siguiendo la teoría encontrada en la literatura.

En el espectro del complejo $\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{PPh}_3)_2(3\text{-acpy})_2$ se pueden observar 6 señales, en 2,6 ppm aparece una señal que integra para 6H, esta señal pertenece a los protones del grupo metil del ligando acetilpiridina marcados como H_1 . En 8,7 ppm y en 8,1 ppm aparecen dos señales que integran para 2H cada una correspondiente a los hidrógenos de la posición **orto** del ligando 3-acetilpiridina, marcados como H_2 y H_3 respectivamente, debido al efecto desprotector del nitrógeno estas señales aparecen a campo más bajo, también se observa en 7,9 ppm una señal que integra para 2H que corresponde a los hidrógenos en posición **para** del anillo piridínico, marcados como H_4 . En 7,6 ppm hay una señal que integra para 2H que corresponde a los hidrógenos en posición **meta** del anillo piridínico, marcado como H_5 . Por último se puede observar en 7,1 ppm una señal correspondiente a un multiplete que integra para 30H que pertenece a los hidrógenos del ligando trifenilfosfina y se encuentran marcados como H_6 .

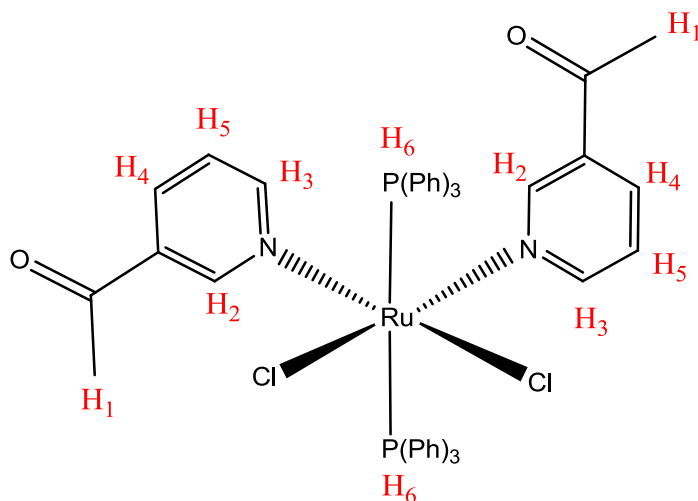


Figura 13. Estructura molecular del complejo $\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{PPh}_3)_2(3\text{-acpy})_2$ indicando la enumeración de los protones

En el espectro del complejo $\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{PPh}_3)_2(4\text{-acpy})_2$ se pueden observar 4 señales, en 2,3 ppm aparece una señal que integra para 6H, esta señal pertenece a los protones del grupo metil del ligando 4-acetilpiridina marcados como H_1 . En 7,5 ppm aparece una señal que integra para 4H que corresponde a los hidrógenos en posición **meta** del anillo piridínico, marcado como H_2 . También se observa en 7,9 ppm una señal que integra para 4H que corresponde a los hidrógenos de la posición **orto** del ligando 4-acetilpiridina, marcados como H_3 , como se dijo anteriormente debido al efecto desprotector del nitrógeno estas señales aparecen a campo más bajo. Por último se encuentra en 7,3 ppm una señal correspondiente a un multiplete que integra para 30H, y corresponde a los hidrógenos de la trifenilfosfina, marcados como H_4 .

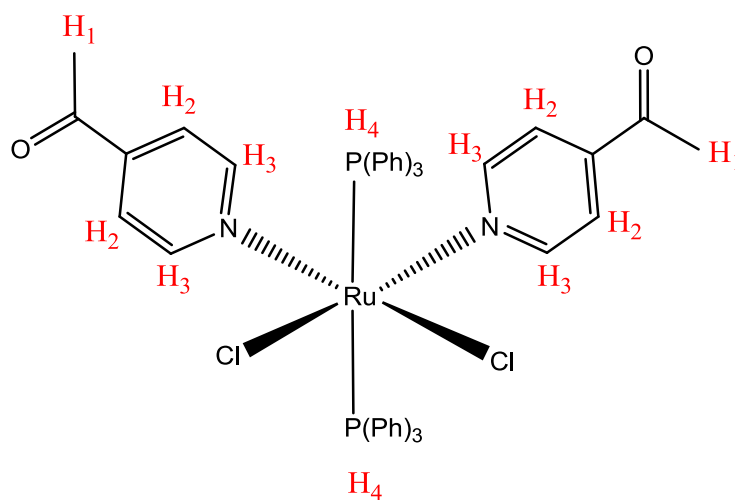


Figura 14. Estructura molecular de complejo $\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{PPh}_3)_2(4\text{-acpy})_2$ indicando la enumeración de los protones

Tabla 8. Desplazamiento químico de los protones que sufren resonancia en los complejos $\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{PPh}_3)_2(3\text{-acpy})_2$ y $\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{PPh}_3)_2(4\text{-acpy})_2$.

COMPLEJO	Desplazamiento químico (ppm)					
	H1	H2	H3	H4	H5	H6
$\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{PPh}_3)_2(3\text{-acpy})_2$	2,6	8,7	8,1	7,9	7,6	7,1
$\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{PPh}_3)_2(4\text{-acpy})_2$	2,3	7,5	7,9	7,3	-	-

4.3.3.2. ESPECTROS RMN ^{31}P

El análisis de RMN ^{31}P se realizó debido a la presencia del grupo trifenilfosfina en los complejos sintetizados; teniendo en cuenta los estudios realizados con catalizadores de Rutenio y ligandos trifenilfosfina, se ha podido demostrar que la presencia de una señal alrededor de 30 ppm indica que la isomería geométrica

para el compuesto es *trans*, mientras que la presencia de dos señales nos indica que el compuesto tiene isomería *cis*.

Teniendo en cuenta lo anterior se pudo establecer que la presencia de los singletes 29,09 ppm y 29,11 ppm en los espectros arrojados para los catalizadores $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(3\text{-acpy})_2$ y $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(4\text{-acpy})_2$ Respectivamente nos confirman que los ligandos de trifenilfosfina se encuentran en posición *trans* uno del otro.

Adicionalmente a esto no se observaron las señales de trifenilfosfina libre aprox. En 10 ppm y tampoco el óxido de trifenilfosfina en 25 ppm razones por las cuales se podría decir que el catalizador tiene una buena pureza.

4.4. CATÁLISIS DE ESTERIFICACIÓN

La reacción esterificación que se llevó a cabo en este trabajo donde se obtiene el acetato de n-pentilo usando los catalizadores de Ru con ligandos acetilpiridina, solo origina un producto, por esta razón todas las reacciones hechas para este sustrato tienen una selectividad del 100% hacia la obtención del acetato de n-pentilo.

$$\% \text{ Conversion} = \left(1 - \frac{A_{\text{sustrato}}}{A_{\text{total}}} \right) \times 100$$

Dónde:

A_{sustrato} : Área de integración obtenida mediante el cromatograma correspondiente al n-pentanol con un tiempo de retención promedio de 4 min teniendo en cuenta el método usado para el seguimiento de la reacción.

A_{total} : Correspondiente a la suma de las áreas tanto de sustrato como la de la totalidad de los productos, con un tiempo de retención promedio de 11 min.

Las reacciones de esterificación se llevaron a cabo entre el ácido acético y el alcohol amílico, en atmósfera inerte de nitrógeno; esta reacción se llevó a cabo en un balón con tres bocas conectado a un condensador de reflujo el cual estaba a su vez conectado a una columna Vigreux, al balón se le introdujo el sustrato, en este caso alcohol n-amílico, el ácido acético y el catalizador a diferentes relaciones catalizador sustrato: 1:500 a 1:1000 y 1:1500; esta reacción se lleva a reflujo a una temperatura de 90°C. Todas las reacciones de esterificación se realizaron durante 24 horas, de cada reacción realizada se tomaron un promedio de 5 muestras a diferentes horas y posteriormente se inyectaron en el cromatógrafo de gases para observar el avance de la reacción.

Esta reacción se llevó a cabo con dos catalizadores diferentes, donde se pudo evaluar la capacidad de conversión de un mismo ligando ubicado en diferentes posiciones en el anillo piridínico.

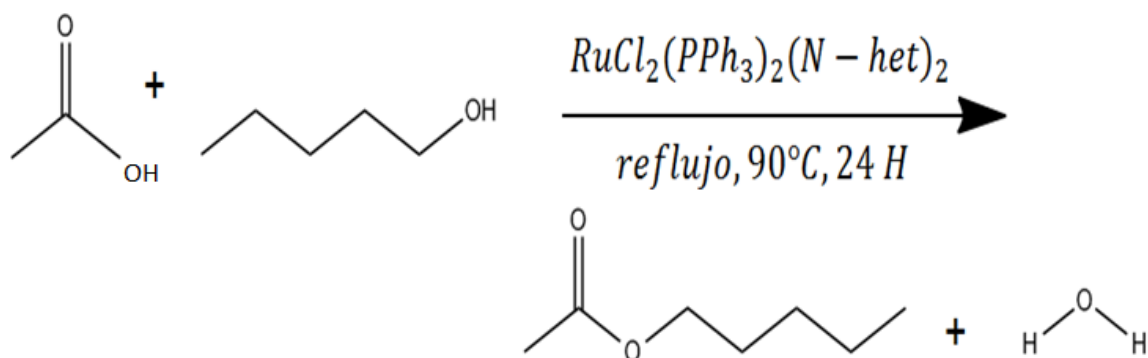


Figura 15. Reacción de esterificación entre ácido acético y n-pentanol, obteniendo como producto acetato de n-amilo.

Se efectuará la caracterización de los ésteres finales, acetato de amilo, usando cromatografía de gases.

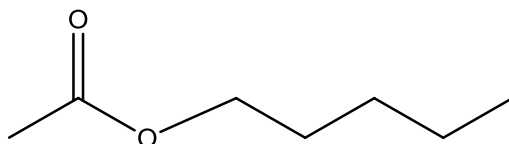


Figura 16. Acetato de n-pentilo, producto de la esterificación.

Para la determinación del porcentaje de conversión obtenido para cada reacción, se procedió a inyectar el reactivo estándar del acetato de n-pentilo (ver figura 17) en el cromatógrafo de gases con el fin de poder identificar el pico según el tiempo de retención.

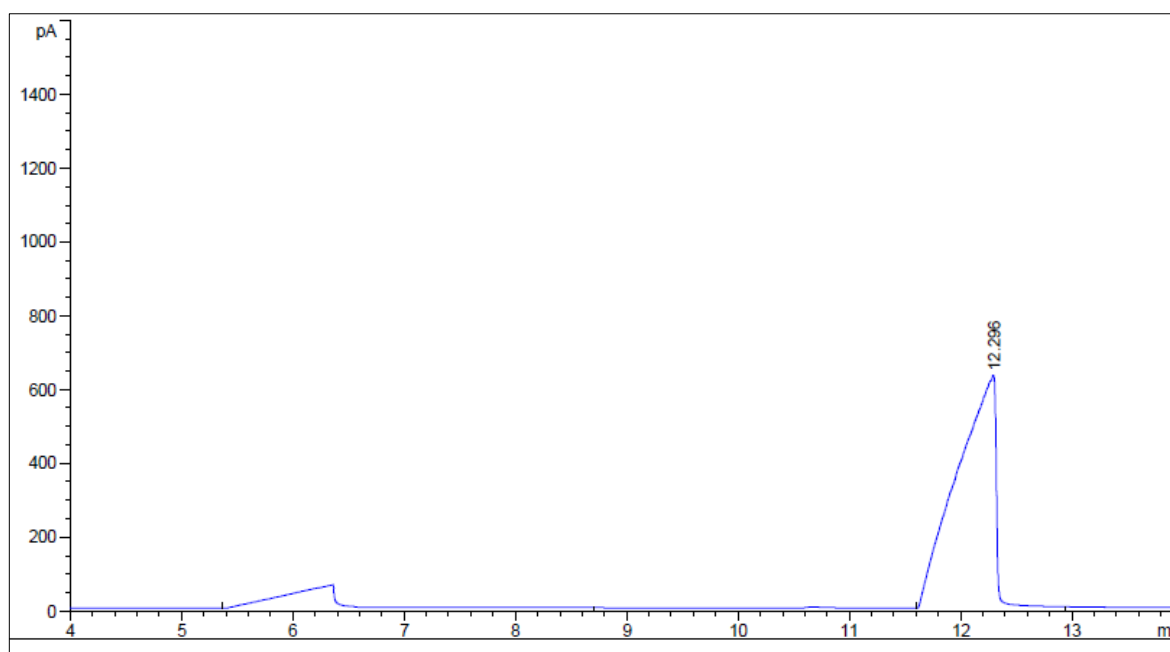


Figura 17. Cromatograma estándar de Acetato de pentilo.

4.4.1. EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LA REACCIÓN

La esterificación se llevó a cabo usando los catalizadores los $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(3\text{-acpy})_2$ y $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(4\text{-acpy})_2$. La temperatura escogida fué de 90°C debido a que se logra el máximo de conversión de la reacción para ambos catalizadores. A mayor temperatura la reacción se evaporaba totalmente después de un par de horas, de esta forma no se podía hacer el estudio catalítico y a menor temperatura, la catálisis de las primeras horas de reacción no era significativa.

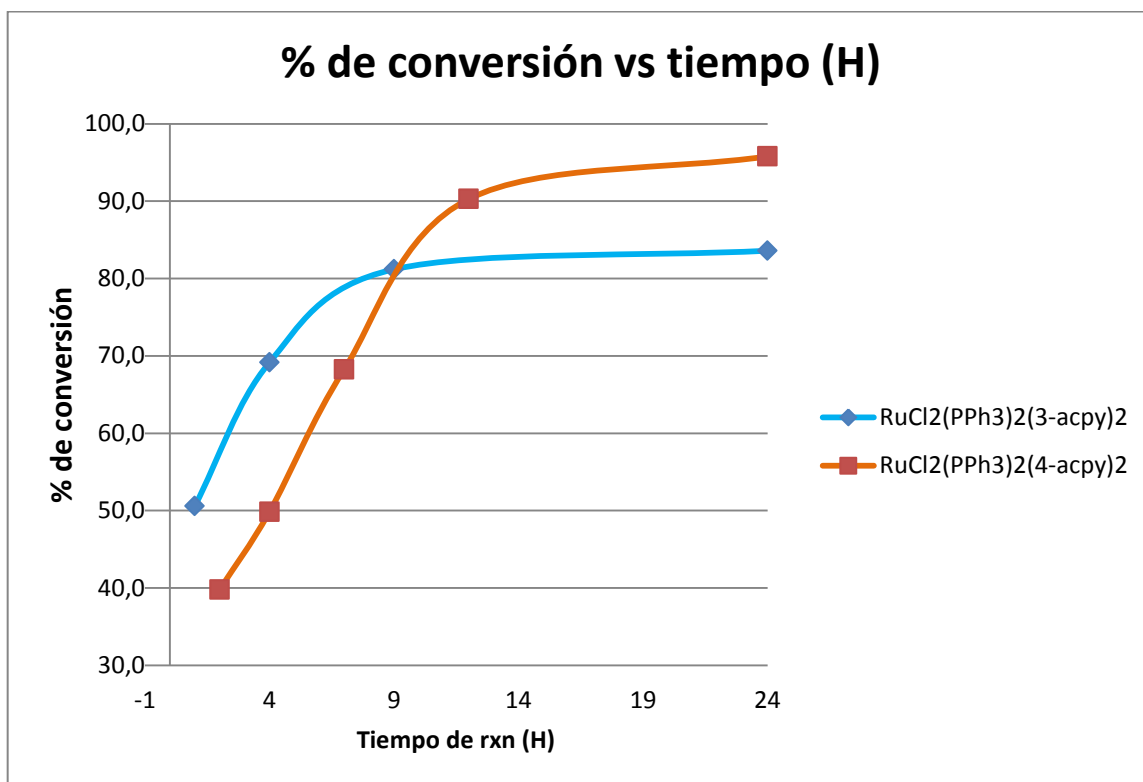
4.4.2. EFECTO DE LA TIEMPO SOBRE LA REACCIÓN

Debido a que a 90°C , se obtienen los mejores resultados, se procedió a seguir la reacción de esterificación durante 24 h, conservando la misma temperatura para todas las reacciones.

Inicialmente se realizaron reacciones de esterificación de dos sustratos n-pentanol y n-propanol, con el fin de sintetizar acetato de n-pentilo y acetato de n-propilo respectivamente, estas reacciones se llevaron a cabo en las mismas condiciones y con los mismos catalizadores, esto quiere decir relación catalizador:sustrato 1:1500, 1:100 y 1:500, y los catalizadores $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(3\text{-acpy})_2$ y $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(4\text{-acpy})_2$.

Las reacciones de esterificación del sustrato n-propanol que fueron inyectadas en el cromatógrafo, arrojaban datos confusos debido a la formación de muchos picos de gran tamaño y cercanos a los picos característicos del alcohol y del acetato que se debería obtener, por esta razón no fueron identificables, además de esto, a medida que avanzaba el tiempo de reacción, la variación entre estos picos era casi nula, lo que nos hace pensar que la síntesis no avanzaba.

La gráfica 1 muestra la variación de la conversión de n-pentanol en acetato de n-pentilo a medida que transcurre el tiempo de reacción, usando una relación catalizador:sustrato de 1:500.



Grafica 1. Efecto del tiempo en el porcentaje de conversión durante la reacción de esterificación usando el catalizador $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{x-acpy})_2$

4.4.3. EFECTO DE LA RELACIÓN CATALIZADOR:SUSTRATO

Después de evaluar la temperatura, se procedió a evaluar la relación C:S con el fin de determinar la capacidad máxima de conversión de los catalizadores sintetizados. Las relaciones que se evaluaron fueron a 1:500, 1:1000 y 1:1500, habiendo sido determinada ya la primera relación cuando se hicieron las pruebas

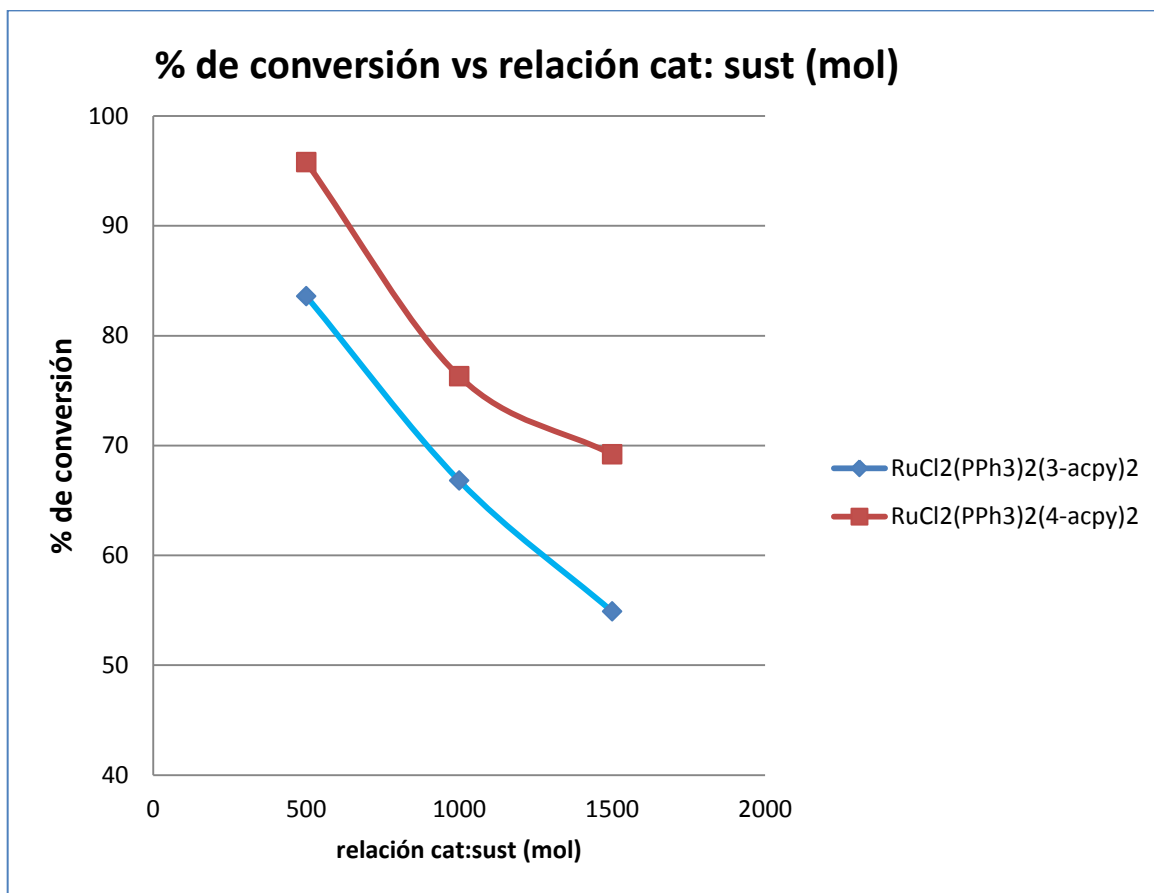
de temperatura. Estas reacciones de variación C/S se llevaron a cabo de nuevo en 24 horas y a una temperatura de trabajo de 90°C, como se determinó antes. Las reacciones con una relación 1:500 ya se determinaron mientras se hacían las pruebas para determinar la temperatura óptima de trabajo.

Los resultados muestran que la relación catalizador sustrato 1:500 es la más apropiada con fines de obtención de los más altos porcentajes de conversión, a temperaturas relativamente bajas. Esto quiere decir que por cada 500 moléculas de sustrato a convertir se deberá proporcionar una molécula del complejo $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(4\text{-acpy})_2$.

En la gráfica 2 se puede observar que al aumentar el número de moléculas por cada molécula de sustrato, a una temperatura constante, el porcentaje de conversión decrece.

Tabla 9. Porcentajes de conversión a diferentes relaciones catalizador:sustrato, para la reacción de esterificación a 90°C, 24 h.

cat:sust (mol)	% de conversión	
	$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(3\text{-acpy})_2$	$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(4\text{-acpy})_2$
1:500	83,6	95,8
1:1000	66,8	76,3
1:1500	54,9	69,2



Grafica 2. Porcentaje de conversión de las reacciones de esterificación a diferentes relaciones catalizador: sustrato

4.4.4. COMPARACIÓN DE LOS PORCENTAJES DE CONVERSION SEGÚN EL CATALIZADOR EMPLEADO.

Los resultados obtenidos con las diferentes variaciones realizadas en la esterificación permiten determinar cuál de los dos catalizadores empleados en el trabajo arrojó mejor porcentaje de conversión, bajo las condiciones de máximo rendimiento determinadas en las pruebas catalíticas.

En la figura 18 se observa el cromatograma que se obtuvo después de 24 horas de reacción, usando el catalizador $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(3\text{-acpy})_2$ donde se observa el pico a 10,053 min. El cual pertenece al pico del acetato de n-pentilo con un porcentaje de conversión del 83,6%, como muestra la tabla 10.

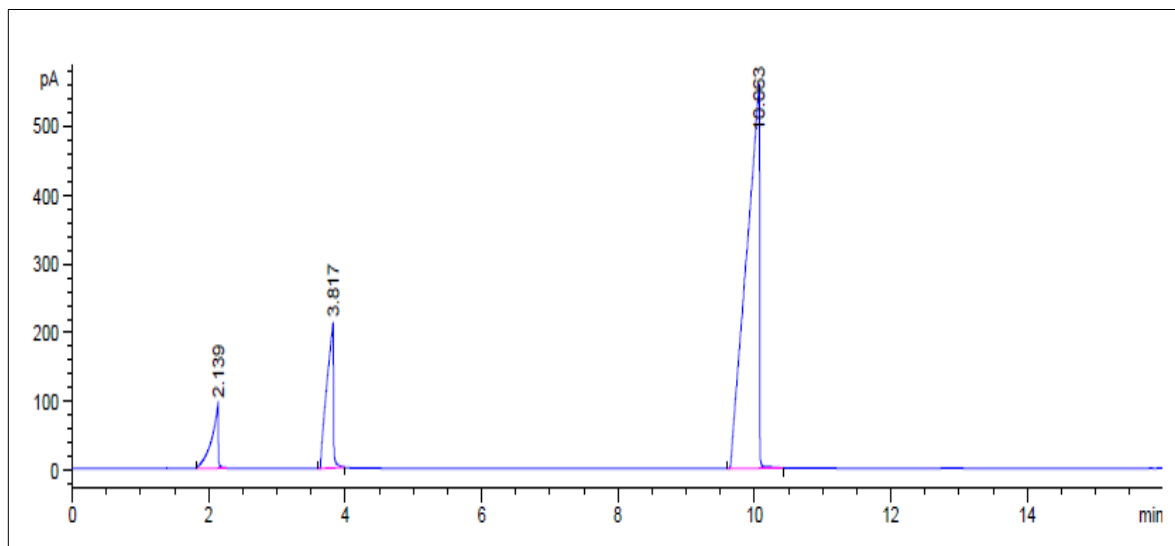


Figura 18. Cromatograma de la reacción de esterificación usando el catalizador $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(3\text{-acpy})_2$ **90°C**, 24 h y relación catalizador:sustrato 1:500.

Tabla 10. Porcentajes de conversión a diferente tiempo, para la reacción de esterificación del ácido acético con n-pentanol a 80°C, 24 h, usando como catalizador $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(3\text{-acpy})_2$, relación cat:sust 1:500.

$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(3\text{-acpy})_2$ T=90°C C/S=1:500 n-pentanol			
Área (pA*s)		Tiempo (h)	% de Conversión
n-pentanol	acetato de pentilo		
5069,794	5186,2124	1	50,6
4164,560	9329,23	4	69,1
3307,500	14278,4	9	81,2
1441,970	7349,4497	24	83,6

Por otro lado en la figura 19 se observa el cromatograma obtenido para la reacción de esterificación, usando el catalizador $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(4\text{-acpy})_2$ donde se observa el pico a 10,219 min. Que pertenece al pico del acetato de n-pentilo con un porcentaje de conversión del 95,8%. Como se observa en la tabla 11.

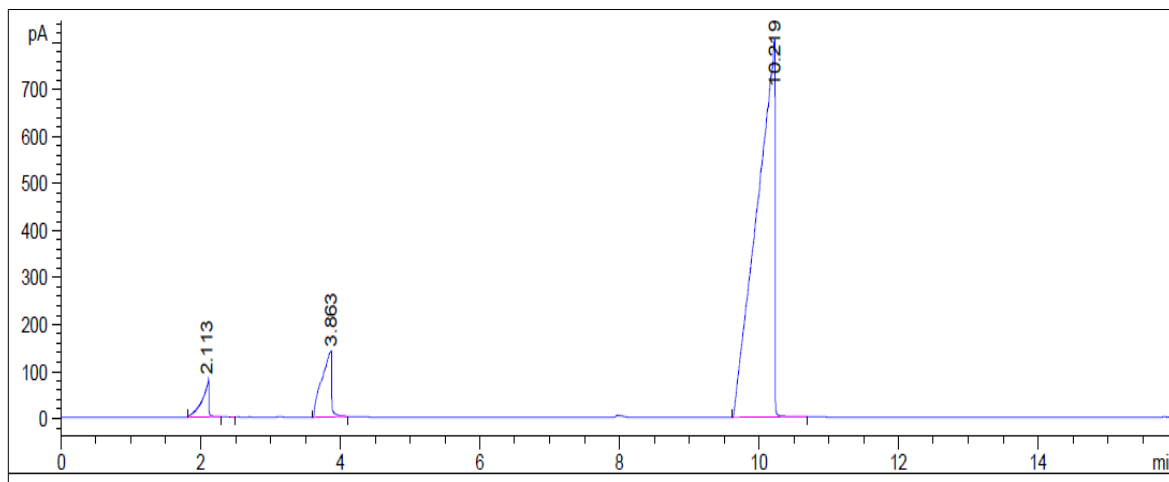


Figura 19. Cromatograma de la reacción de esterificación usando el catalizador $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(4\text{-acpy})_2$ **90°C**, 24 h y relación catalizador:sustrato 1:500.

Tabla 11. Porcentajes de conversión a diferente tiempo, para la reacción de esterificación del ácido acético con n-pentanol a 80°C, 24 h, usando como catalizador $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(4\text{-acpy})_2$, relación cat:sust 1:500.

$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(4\text{-acpy})_2$ T=90°C C/S=1:500 n-pentanol			
Área (pA*s)		Tiempo (h)	% de Conversión
n-pentanol	acetato de pentilo		
9409,0	6217,860	2	39,8
6057,1	6017,260	4	49,8
4119,4	8851,000	7	68,2
2068,3	19196,200	12	90,3
677,2	15398,300	24	95,8

Los complejos en los cuales los grupos acetilo hacen parte del anillo de la piridina, que a pesar de ser grupos desestabilizadores de anillo, presentan unas altas temperaturas de fase debido a los enlaces de hidrogeno y además son de tipo endotérmico. Son complejos que facilitan el movimiento de los electrones y ese movimiento de electrones ayuda a disminuir las irregularidades en la red cristalina del complejo, lo que le hace tener una alta estabilidad.⁹

Los catalizadores evaluados contienen rutenio y tienen ligandos cloro, trifenilfosfina y piridinas sustituidas por grupos electroatrayentes (acetilo, ac) en posiciones **meta** y **para** (3 y 4). (ver figura 20)

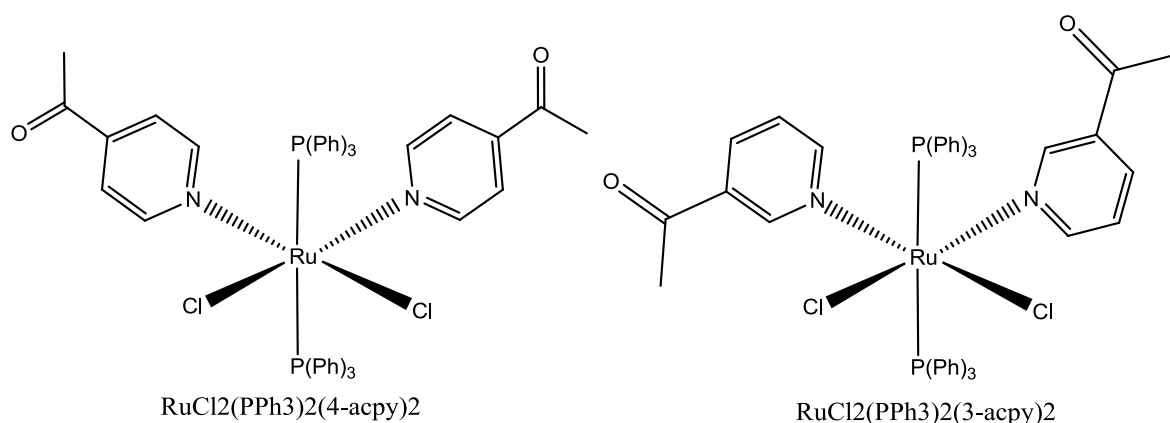


Figura 20. Estructuras moleculares de los catalizadores sintetizados de la forma $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{x-acpy})_2$.

Los complejos en donde el anillo de la piridina está sustituido con grupos acetilo presentan una estabilidad térmica, esto los hace fundamentales en el intercambio de electrones.

La gráfica 1(pág. 34) muestra que los dos catalizadores de rutenio son activos para la síntesis de acetato de n-amilo, mostrando una tendencia de la conversión con el paso del tiempo, hasta un máximo de 95.8%

A pesar que los complejos de rutenio están sustituidos con el mismo ligando pero en diferente posición, presentan actividades muy diferentes entre ellos, lo que indica que al cambiar la posición del grupo acetil, 3 a 4, el complejo se activa.

Esta diferencia es consistente debido a la rápida activación del complejo por disociación de uno o varios ligandos PPh_3 , esta disociación es influenciada por efectos estéricos (ver figura 20). En el caso del catalizador $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(4\text{-acpy})_2$ se observa que el ligando del anillo de piridina se encuentra más lejos del centro metálico, en tanto que el catalizador $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(3\text{-acpy})_2$, tiene el ligando 3-acpy más cerca al metal, esta posición impide la rápida coordinación del sustrato.³⁴

Según estudios realizados por Urrea, Cuenu¹⁸ y Murcia⁹ donde se realizaron análisis de TGA con los complejos que contenían ligandos acetilpiridina, y donde se propuso un mecanismo para el complejo Ru-(4-acpy), un paso inicial de la generación de la especie activa se podría dar una disociación del ligando trifenilfosfina y otro ligando de acetilpiridina para formar una especie tetracoordinada. (ver figura 21)

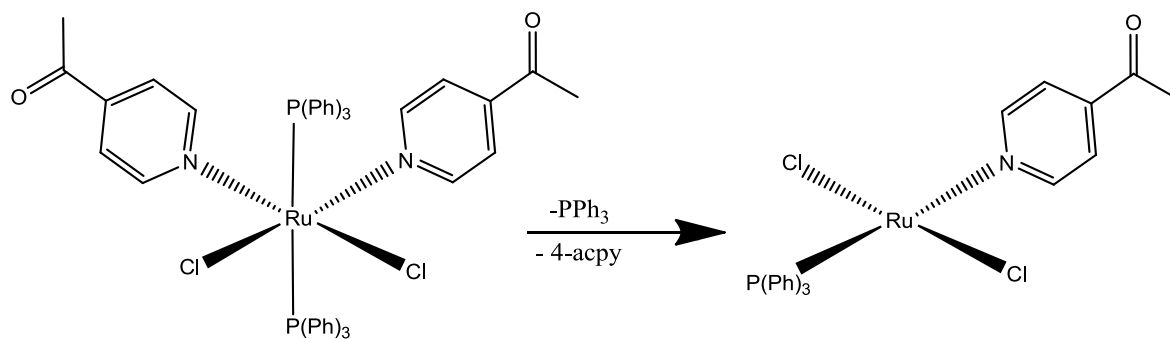


Figura 21. Formación de la especie activa.

El grupo acetilo es de carácter electroatrayente, esto afecta la densidad de carga del anillo aromático heterocíclico, incidiendo rotundamente en la densidad electrónica del centro metálico, conllevando a que la disociación del grupo PPh_3 sea más o menos rápido y por ende a que el complejo se active más o menos rápido. (Ver figura 21).

5. CONCLUSIONES

Se obtuvieron los catalizadores $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(3\text{-acpy})_2$ y $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(4\text{-acpy})_2$ por medio de la reacción entre el precursor $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ y los compuestos 3-acetilpiridina y 4-acetilpiridina obteniéndose un rendimiento del 92,50% y 87,15% respectivamente.

Con la ayuda de los análisis espectroscópicos se logró determinar la composición de los catalizadores y presencia de los ligandos, como la geometría de los complejos sintetizados.

Los resultados del análisis elemental de C, H y N demuestran los porcentajes de estos elementos en la proporción esperada para los complejos sintetizados.

El espectro de infrarrojo ayuda a deducir que la estructura de los catalizadores es *cis*- $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N-het})_2$.

La caracterización por RMN- ^{31}P confirmó que las fosfinas se encuentran en posición *trans*; el RMN- ^1H demostró la relación de los hidrógenos de los ligandos con los hidrógenos de la trifenilfosfina.

Los grupos donores de densidad electrónica en la posición *para* del anillo piridínico estabilizan a los complejos de Ru mucho más que los donores de carga en la posición meta del anillo piridinico.

Mediante los estudios realizados en el cromatógrafo de gases usando los estándares del sustrato y el producto, se logró confirmar que los productos obtenidos en la reacción de esterificación de n-pentilo y ácido acético, es el acetato de n-pentilo.

La esterificación se llevó a cabo usando los catalizadores $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(3\text{-acpy})_2$ y $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(4\text{-acpy})_2$ obteniéndose un porcentaje de conversión máximo usando la relación catalizador:sustrato 1:500, de 83.6% y 95,8% respectivamente y una selectividad del 100% hacia el producto .

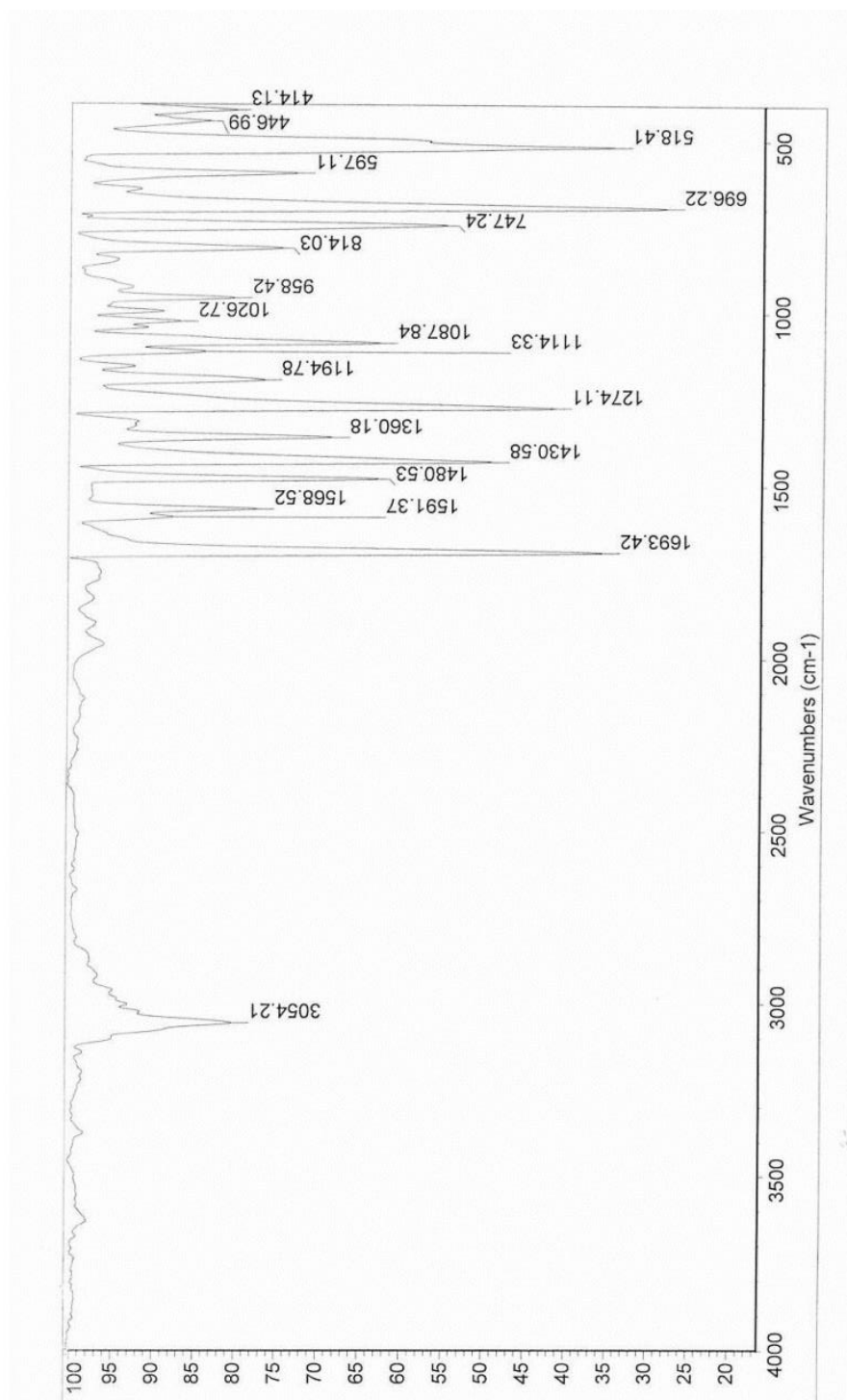
6. REFERENCIAS

1. **L.G. WADE**, Jr. Química Orgánica, 2ª Edición, Prentice Hall Hispanoamericana, 1993.
2. **AUSTIN, GEORGE T.**, "Manual de Procesos Químicos en la Industria", 1a. ed., McGraw-Hill/Interamericana de México, 1988, vol. II, pags. 578 y 580; vol. III, pags. 882-883 y 934-936.
3. **ZAIDI A, GAINER JL, CARTA G.** Fatty acid esterification using nylon immobilized lipase. *BiotechnolBioeng* 1995;(48):601–5.
4. **KIRK RE**, Othmer DF. *Encyclopedia ChemTechnol* 1994; (9):781–812.
5. **LANGRAND G, TRIANTAPHYLIDES C, BARATTI J.** Lipase catalyzed formation of flavour esters. *BiotechnolLett* 1988;12(8):549.
6. **WELSH FW, MURRAY WD, WILLIAMS RE.** Microbiological and enzymatic production of flavor and fragrance chemicals. *CritRev Biotechnol* 1989;9(2):105.
7. **WITTCOFF, HAROLD A. Y REUBEN, BRYAN G.;** "Productos Químicos Orgánicos Industriales", Vol. 1. Materias Primas y Fabricación, LIMUSA, 1985, pags. 170-172 y 247.
8. http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Fischer_esterification_mechanism.svg visitada [12/06/2013]
9. **MURCIA, M.** Síntesis, caracterización y actividad catalítica de los complejos de rutenio (II) con ligandos N-heterocíclicos de la familia de las acetilpiridinas. Santiago de Cali, 1999. Tesis (Pregrado). Universidad del Valle, Facultad de Ciencias, Departamento de Química.
10. **VAN LEEUWEN, P. W. N. M.,** *Homogeneous Catalysis: Understanding the Art*, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 2004, pags. 1-94.
11. **HAYASHI, T.; AKIRA, O. and FUKUYO, E. J. Am. Chem. Soc.** 1994;(116): 4221-4226.

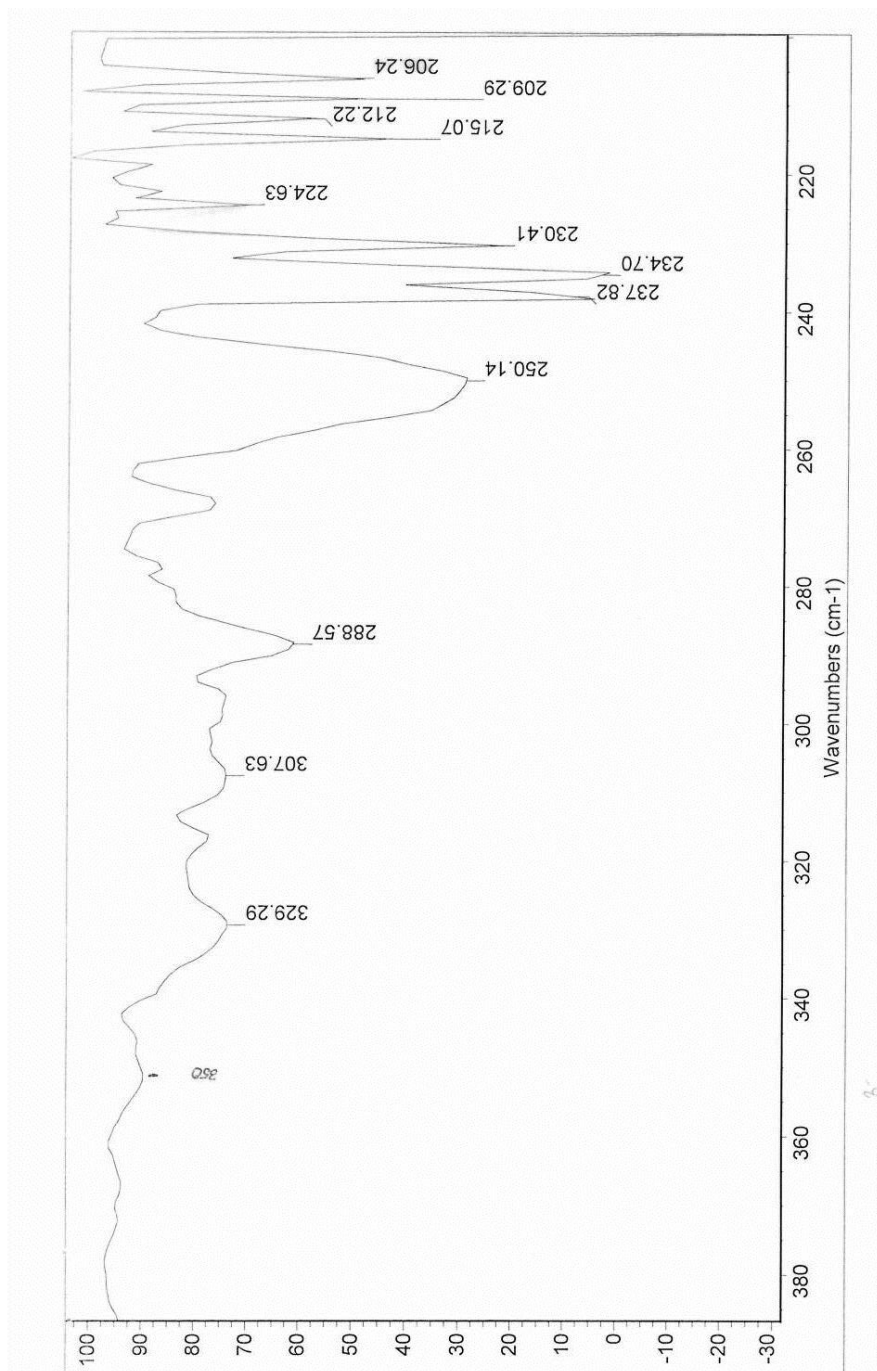
12. **BERNATE, B.** Síntesis de compuestos de coordinación dicarbonil bis(trifenilfosfina)molibdeno(0) con ligandos N-heterocíclicos. Santiago de Cali, 1994. il. Tesis (Pregrado). Universidad del Valle, Facultad de Ciencias, Departamento de Química.
13. **MORRISON, T. R.;BOYD, N. R.**, *Química Orgánica*. 4ed. Fondo Educativo Interamericano, México, 1985. Pag. 306.
14. **TOGNI, A. and VENANZI, L. M.** *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 497-501.
15. **HUHEEY, E. J.** *Inorganic Chemistry. Principles of structure and reactivity*. 3ed. New York, 1983. Pag. 449.
16. **ZULUAGA, F.; INSUASTY, B.** *Análisis Orgánico Clásico y Espectral*. Santiago de Cali, Universidad del Valle, 2000. Pags. 78, 119.
17. **OSBORN, J. A.; YOUNG, J. F. and WILKINSON, J.** *Chem. Soc. Chem. Commun.* 1965. Págs. 17-22.
18. **CLERING, W. P.** et al. *Organometallics*. 1970; (1): 73-77.
19. **CUENÚ, F.** Síntesis, caracterización y propiedades fisicoquímicas de los complejos del tipo $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{N}-(\text{het})_2$. Santiago de Cali, 1996. Tesis (Pregrado). Universidad del Valle, Facultad de Ciencias, Departamento de Química.
20. **CORVILLE, N. J.** and NICOLAIDES, C. P. *Organomet. Chem.* 1981; (19): 371-376.
21. **VRIENDS, R. D.** and WILKINSON, G. J. *Chem. Soc.* 1969: 1749-1753.
22. **TEMPLETON, J. J.** *Am. Chem. Soc.* 1979;(101): 4906-4912.
23. **SMITH, G.** and COLE-HAMILTON, D. J. *Polyhedron*. 1982;(1):1-7.
24. **ARGÜELLO, E.** Síntesis, caracterización y actividad catalítica de los complejos de rutenio (II) con ligandos heterocíclicos nitrogenados. Santiago de Cali, 1994. il. Trabajo de Grado (Magister en Ciencias Químicas). Universidad del Valle, Facultad de Ciencias, Departamento de Química.
25. **BALANTA, A.; BOLAÑOS, A.**, *El hombre y la máquina*. 2005;(25): 120-127
26. **GLADIALI, S. et al.** *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000 (39) 4, 743-745

27. **MACEDO, G.A. PASTORE, G.M. Rodríguez M.I.** Optimising the synthesis of isoamyl butyrate using *Rhizopus* sp. Lipase with a central composite rotatable design process *Biochemistry* 2004; (39):687-692.
28. **YANG Z, ZHOU C, ZHANG W, Li H, Chena M,** MnO_2 nanorods: A new and efficient catalyst for isoamyl acetate synthesis, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 2010;(356):134–139.
29. **YILMAZTEKIN, M; ERTEN, E; TURGUT, C;** Enhanced production of isoamyl acetate from beet molasses with addition of fusel oil by *Williopsis saturnus* var. *saturnus*; *Journal of Food Chemistry* 2009;(112): 290-294.
30. **NAKAMOTO, K.** *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. 3 ed. New York: Wiley Interscience, 1978. Cap. III.
31. **BOLAÑOS, A.; CUENÚ, F.; VARGAS, R.** *Bol. Soc. Chil. Quím.* 1996; (41): 39.
32. **DAASCH, L. W. and SMITH, D. C.** *Anal. Chem.* 1951;(23):853.
33. **BOLAÑOS, A,** Síntese, espectroscopia e reatividade de complexos de trifenilfosfina rutenio (II) com ligantes N-heterocíclicos, Tesis de Doctorado, Sao Paulo, Brasil, 1989.
34. **ARGÜELLO, E.; BOLAÑOS A.; CUENÚ, F.; NAVARRO, M.; HERRERA, V.; FUENTES A. and SANCHEZ-DELGADO. RA.** "Synthesis, characterization and some catalytic properties of ruthenium complexes $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2(\text{L})_2$ [$\text{L} = 4\text{-But-py}, 4\text{-vinyl-py}, 4\text{-CN-py}, 4\text{-Me-py}, 3\text{-Me-py}, \text{L}_2 = 4,4\text{-bipy}$]. Kinetics of cyclohexene hydrogenation catalysed by $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2(4\text{-But-py})_2$ ". *Polyhedron*. 1996;15(5-6): 909-91

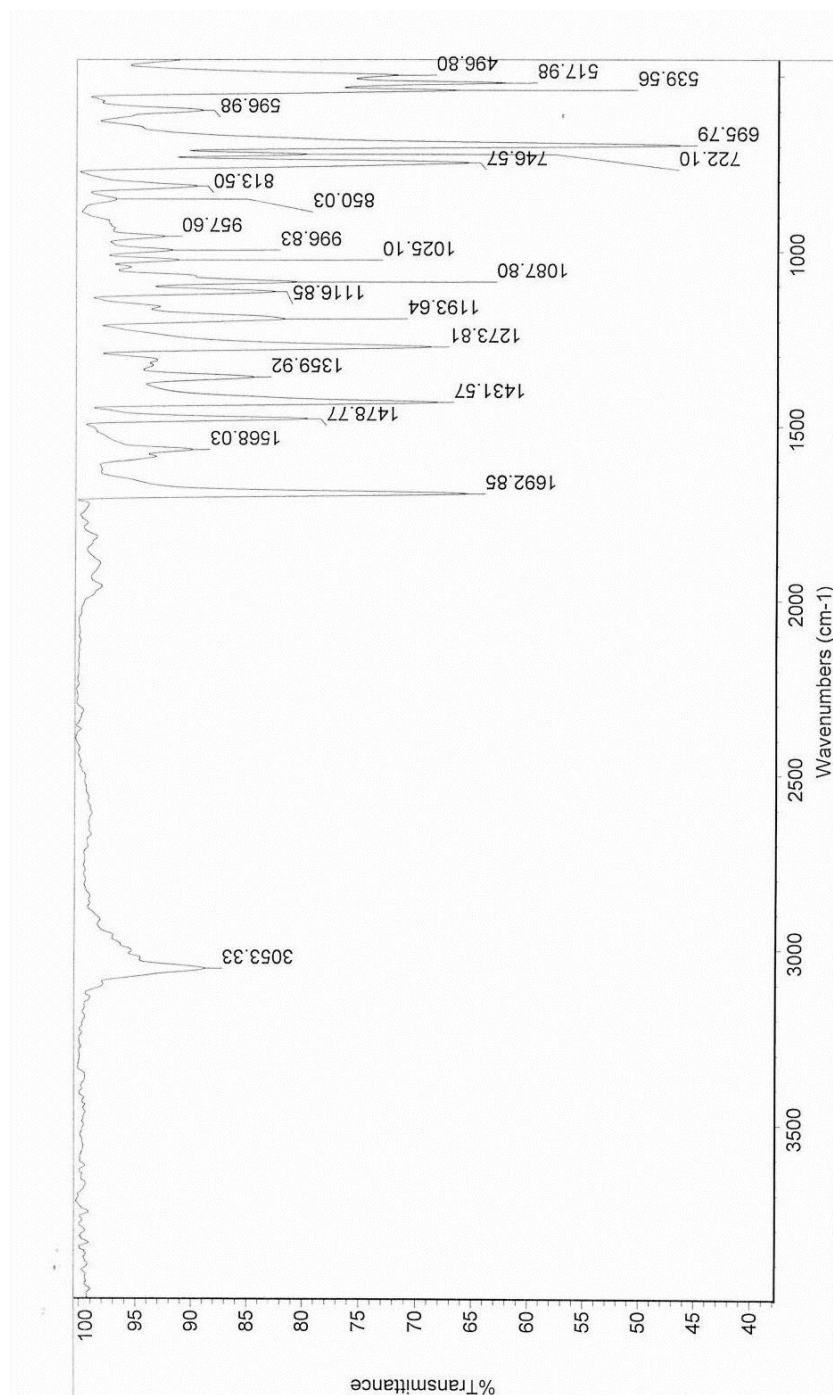
ANEXOS



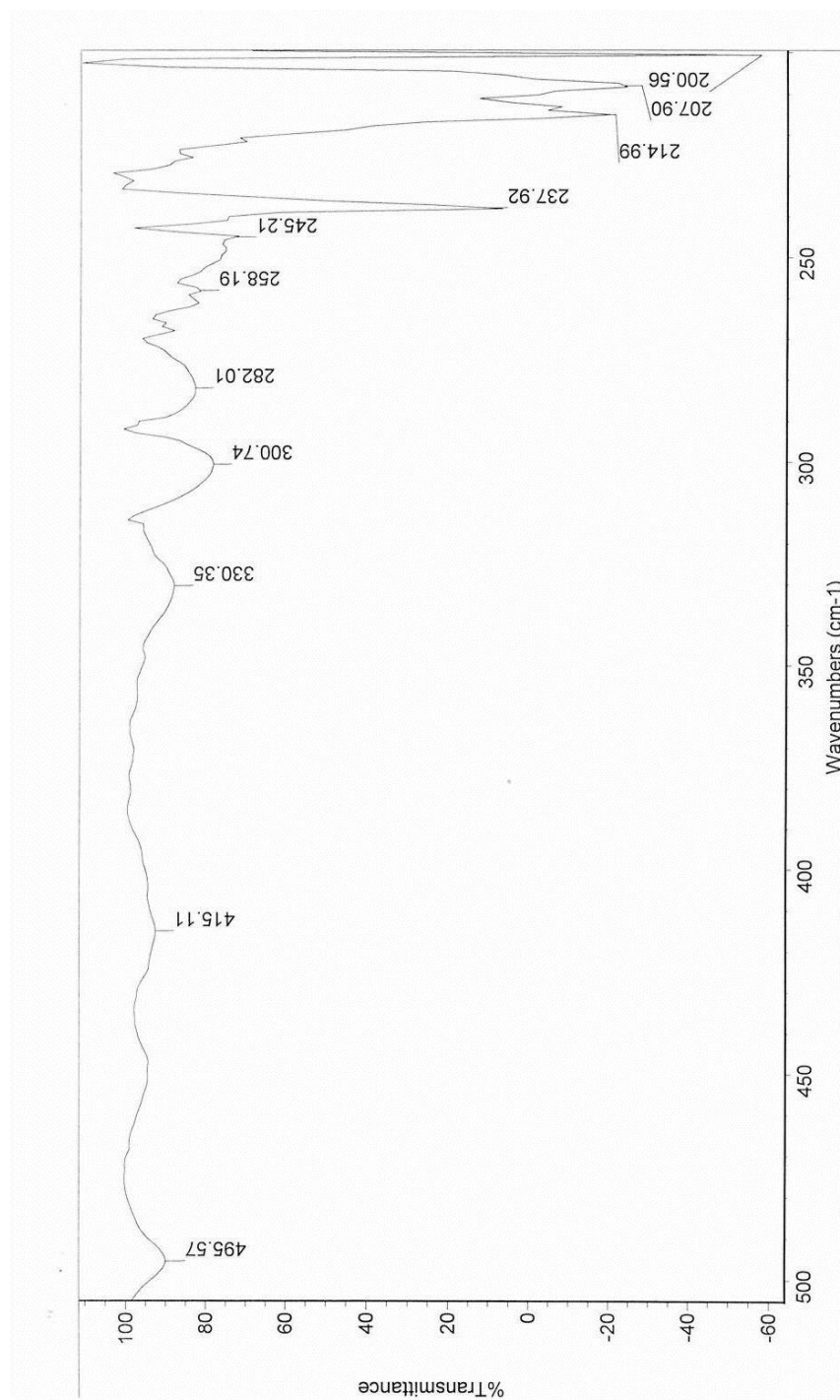
Anexo 1: Espectro IR en la región $4000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ para el complejo $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(3\text{-acpy})_2$



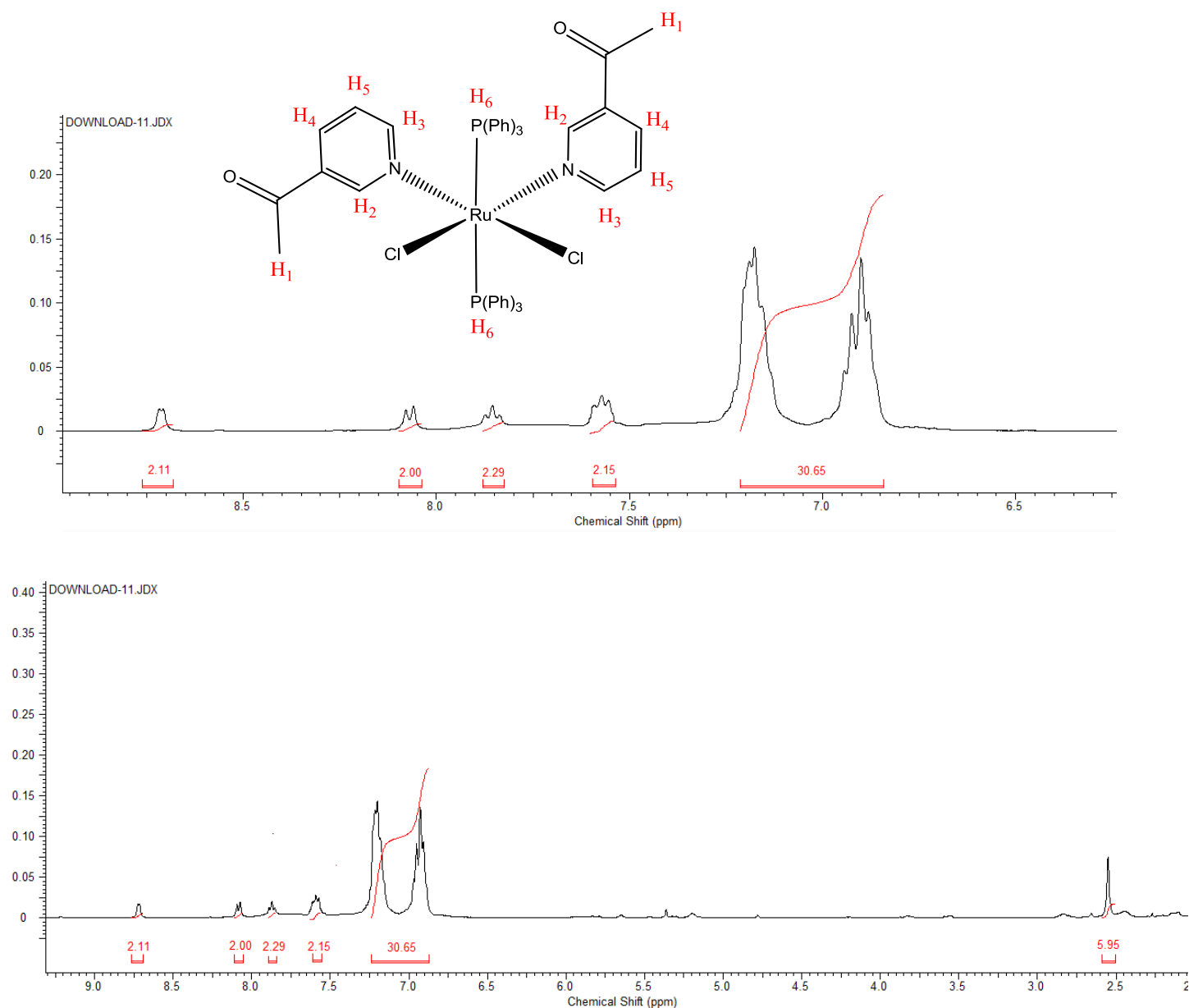
Anexo 2: Espectro IR en la región $400\text{-}200\text{ cm}^{-1}$ para el complejo $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(3\text{-acpy})_2$



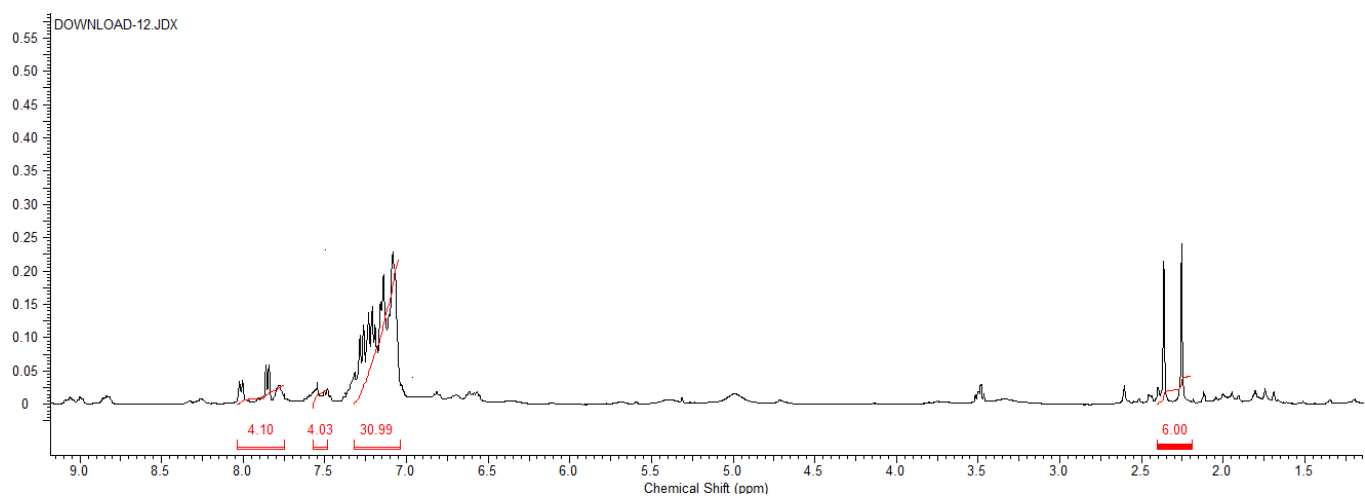
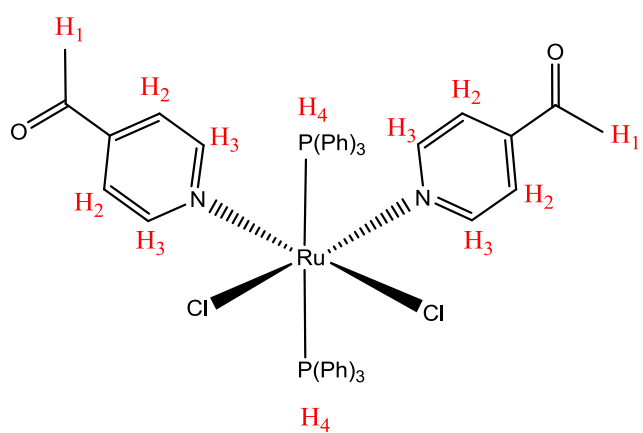
Anexo 3: Espectro IR en la región $4000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ para el complejo $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(4\text{-acpy})_2$



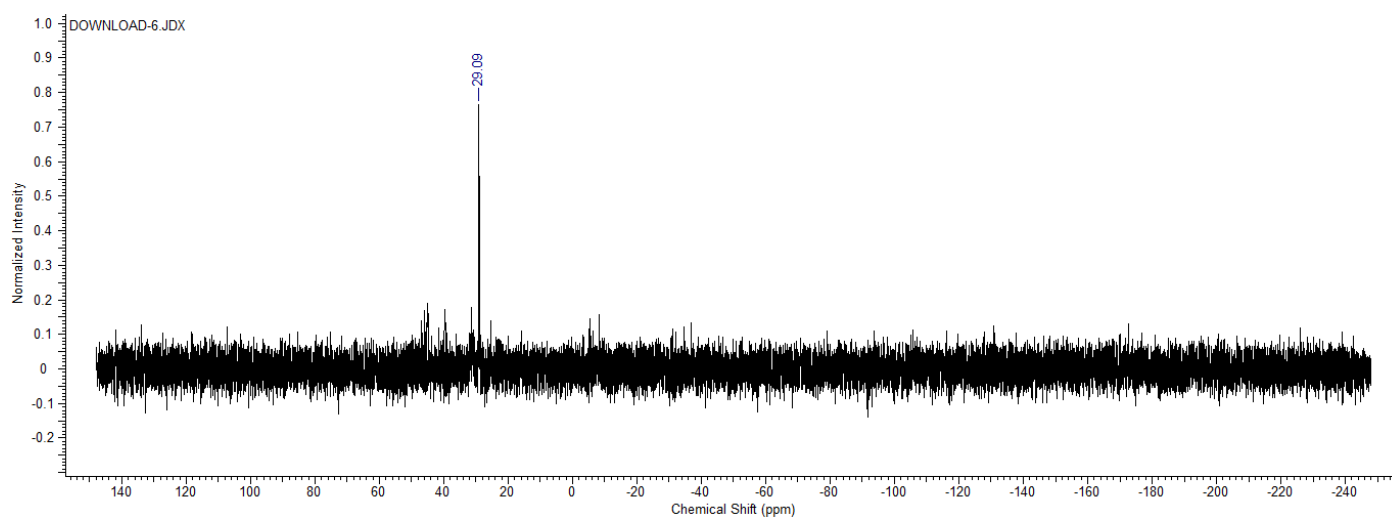
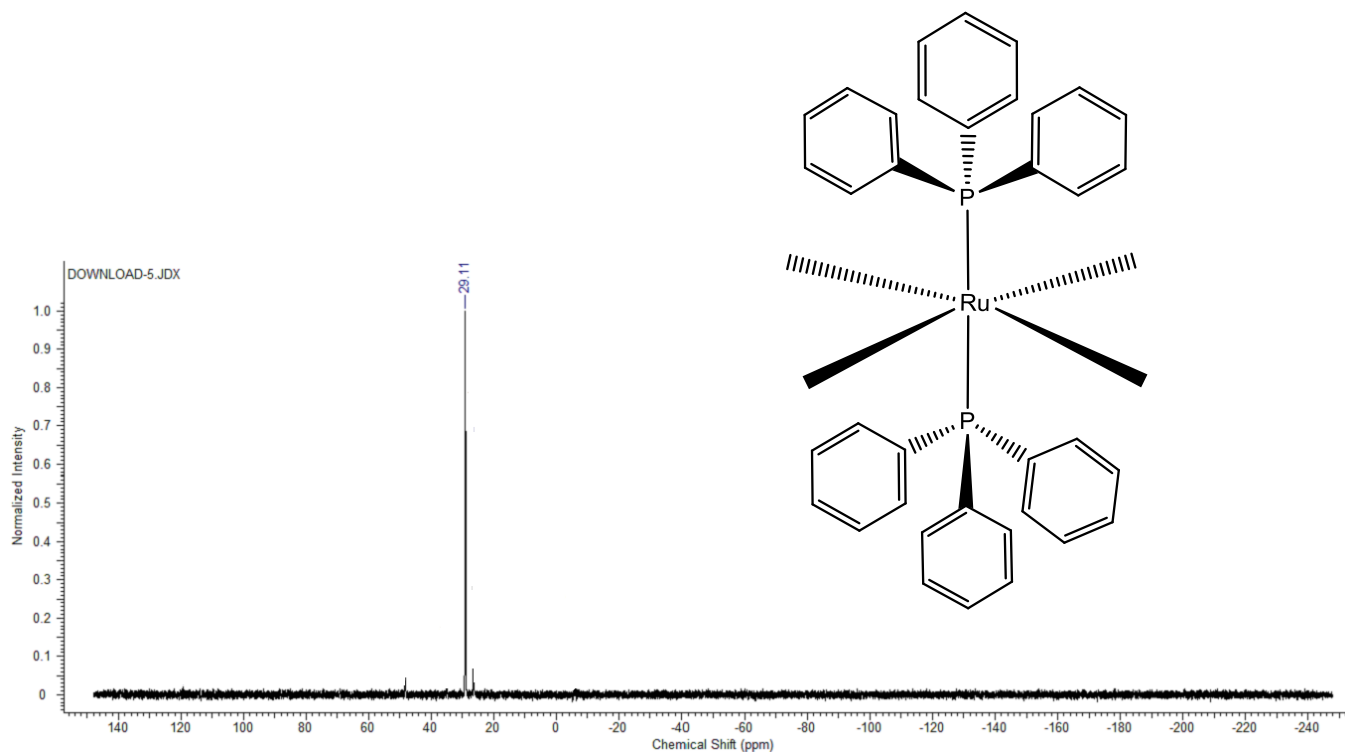
Anexo 4: Espectro IR en la región 400-200 cm^{-1} para el complejo $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(4\text{-acpy})_2$



Anexo 5: Espectro RMN- ^1H para el complejo $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(3\text{-acpy})_2$



Anexo 6: Espectro RMN- ^1H para el complejo $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(4\text{-acpy})_2$.



Anexo 7: Espectros RMN ^{31}P para los complejos $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(3\text{-acpy})_2$ [Arriba] y $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(4\text{-acpy})_2$ [Abajo]