

**ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE COMPLEJOS  
ORGANOMETÁLICOS DE Ru (III), Cu (II) Y Co (II) EN LA REACCIÓN DE  
OXIDACIÓN SELECTIVA DEL ALCOHOL BENCÍLICO Y ANÁLOGOS**

**MARCELO ANDRÉS GRUESO VIVEROS**

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA  
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
POPAYÁN  
2014**

**ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE COMPLEJOS  
ORGANOMETÁLICOS DE Ru (III), Cu (II) Y Co (II) EN LA REACCIÓN DE  
OXIDACIÓN SELECTIVA DEL ALCOHOL BENCÍLICO Y ANÁLOGOS**

**MARCELO ANDRÉS GRUESO VIVEROS**

**TRABAJO DE GRADO EN LA MODALIDAD DE INVESTIGACIÓN  
PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA OPTAR AL TÍTULO DE  
QUÍMICO**

**Director:**

**Alfonso Enrique Ramírez Sanabria, Ph. D.  
Grupo de investigación en Catálisis  
Departamento de Química  
Universidad del Cauca**

**Mg. Cristian David Miranda Muños  
Químico. Misael Córdoba Arroyo  
Grupo de investigación en Catálisis  
Universidad del Cauca**

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA  
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
POPAYÁN  
2014**

**ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE COMPLEJOS  
ORGANOMETÁLICOS DE Ru (III), Cu (II) Y Co (II) EN LA REACCIÓN DE  
OXIDACIÓN SELECTIVA DEL ALCOHOL BENCÍLICO Y ANÁLOGOS**

ACEPTACIÓN

-----  
Mg. René Zúñiga Rengifo  
Universidad del Cauca

-----  
Mg. José Antonio Gallo  
Universidad del Cauca

-----  
Ph. D Alfonso Enrique Ramírez  
Director

-----  
Ph. D Ricardo Benítez Benítez  
Coordinador del programa de Química  
Universidad del Cauca

Popayán

## LISTA DE TABLAS

	<b>Pag.</b>
<b>Tabla 1.</b> Resultados obtenidos para la oxidación de diferentes alcoholes Bencílicos catalizada por $\text{AlCl}_3$ en presencia de $\text{H}_2\text{O}_2$ .	17
<b>Tabla 2.</b> Resultados obtenidos para la oxidación de alcohol Bencílico y 2-feniletanol catalizada por $\text{AlCl}_3$ en presencia de $\text{H}_2\text{O}_2$ .	18
<b>Tabla 3.</b> Resultados para la oxidación de algunos alcoholes utilizando Un complejo de Ru (III) y NMO como agente oxidante	21
<b>Tabla 4.</b> Oxidación de algunos alcoholes con la utilización de un complejo de Co(II) con ligandos con bases donadoras de Schiff y $\text{O}_2$ como agente oxidante	22
<b>Tabla 5.</b> Algunos resultados obtenidos en la oxidación de alcoholes con un Sistema Cu-TEMPO	24
<b>Tabla 6.</b> Resultados de la oxidación de alcoholes catalizadas por complejos de metales de transición	25
<b>Tabla 7.</b> Porcentajes de conversión para diferentes alcoholes comparados Con el alcohol modelo (alcohol Bencilico)	44

## LISTADO DE FIGURAS

	<b>Pag.</b>
<b>Figura 1.</b> Reacción general de oxidación de alcoholes	14
<b>Figura 2.</b> Oxidación de alcoholes con el uso de PCC	15
<b>Figura 3.</b> Oxidación de un alcohol secundario con ácido crómico	15
<b>Figura 4.</b> Estructura de algunos alcoholes bencílicos	16
<b>Figura 5.</b> Reacción de oxidación de alcoholes en presencia de [Ru(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> ] como catalizador e hidroquinona	19
<b>Figura 6.</b> Ciclo catalítico propuesto para la oxidación de alcoholes con (NO)Ru(salen) como catalizador y oxígeno como oxidante	20
<b>Figura 7.</b> Estructura de un complejo de Ru(III) con un ligando con un grupo base donador de Schiff	20
<b>Figura 8.</b> Ciclo catalítico para la oxidación de alcoholes con un complejo de Ru (III) como catalizador y NMO como agente oxidante	21
<b>Figura 9.</b> Mecanismo propuesto para la oxidación aeróbica de alcoholes con un complejo de Co (II)	23
<b>Figura 10.</b> Mecanismo propuesto para la oxidación de alcoholes con un sistema Cu-TEMPO	24
<b>Figura 11.</b> Síntesis de ligandos tipo salen	26
<b>Figura 12.</b> Mecanismo propuesto para la activación de O <sub>2</sub> y formación de especies activas en presencia de un complejo de Hierro (III) en una reacción de oxidación	27
<b>Figura 13.</b> Montaje para la reacción de oxidación del alcohol bencílico	30
<b>Figura 14.</b> Cromatografo de gases	33
<b>Figura 15.</b> Conversión del alcohol bencílico sin presencia de catalizador	33
<b>Figura 16.</b> Reacción de oxidación del alcohol bencílico en presencia del complejo [Co(salen)]	34
<b>Figura 17.</b> Complejo cuadrado plano con una base (piridina) como Ligando en la posición axial	35
<b>Figura 18.</b> Estructura de los complejos de Cobalto usados para Estudiar el efecto del ligando	35
<b>Figura 19.</b> Reacción de oxidación del alcohol bencílico en presencia del complejo [Co(PCN)(Cl) <sub>2</sub> ]	36
<b>Figura 20.</b> Reacción de oxidación en presencia d [Co(salen)] y O <sub>2</sub> y H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> como agentes oxidantes	36
<b>Figura 21.</b> Mecanismo de oxidación propuesto para la oxidación de Alcohol Bencílico con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> como agente oxidante	37

<b>Figura 22.</b> Resultado de la oxidación del alcohol bencílico en presencia De los complejos [Cu(salen)] y [Ru(salen)(Cl)]	38
<b>Figura 23.</b> Efecto de la relación sustrato/metal para en la reacción de Oxidación de alcohol bencílico en presencia de [Cu(salen)]	39
<b>Figura 24.</b> Efecto del tiempo de reacción en la reacción de Oxidación del alcohol bencílico	40
<b>Figura 25.</b> Mecanismo de reacción para la oxidación de alcoholes en presencia de un complejo de Cu (II)	41
<b>Figura 26.</b> Reacción de oxidación del alcohol bencílico a 50 °C en presencia de [Cu(salen)]	42

## ÍNDICE GENERAL

	<b>Pag.</b>
<b>RESUMEN</b>	9
<b>1. JUSTIFICACIÓN</b>	10
<b>2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA</b>	11
<b>3. OBJETIVOS</b>	12
3.1 Objetivo general	
3.2 Objetivos específicos	
<b>4. INTRODUCCIÓN</b>	12
<b>5. MARCO TEÓRICO</b>	14
<b>5.1 REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE ALCOHOLES</b>	14
5.1.1 Oxidación de alcoholes primarios	14
5.1.2 Oxidación de alcoholes secundarios	15
5.1.3 Oxidación de alcoholes bencílicos	16
<b>5.2 COMPLEJOS ORGANOMETALICOS COMO CATALIZADORES EN LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE ALCOHOLES</b>	18
5.2.1 Complejos de Rutenio en la oxidación catalítica de Alcoholes	19
5.2.2 Complejos de Cobre y Cobalto en la oxidación catalítica de alcoholes	22
<b>5.3 LIGANDOS SALEN</b>	26
<b>5.4 AGENTES OXIDANTES EN OXIDACIÓN CATALÍTICA DE ALCOHOLES</b>	27
5.4.1 Oxígeno molecular	27
5.4.2 Peróxido de Hidrogeno	28
5.4.3 Otros agentes oxidantes	28
<b>6. METODOLOGÍA</b>	29
<b>6.1 COMPLEJOS</b>	29
<b>6.2 TEST CATALÍTICOS PARA LOS COMPLEJOS [Cu(salen)], [Co(salen)] Y [Ru(salen)(Cl)]</b>	30
<b>6.3 TEST CATALÍTICO PARA EVALUAR EL EFECTO AGENTE OXIDANTE</b>	30
<b>6.4 TEST CATALÍTICO PARA EVALUAR EL EFECTO DE LA DISMINUCIÓN EN LA CONCENTRACIÓN DEL SUSTRATO</b>	31

<b>6.5</b>	<b>TEST CATALÍTICO PARA EVALUAR EL EFECTO DEL TIEMPO DE REACCIÓN</b>	<b>31</b>
<b>6.6</b>	<b>TEST CATALÍTICO PARA EVALUAR EL EFECTO DE LA DISMINUCIÓN EN LA TEMPERATURA</b>	<b>31</b>
<b>6.7</b>	<b>TEST CATALÍTICO PARA EVALUAR EL EFECTO DEL SUSTRATO</b>	<b>31</b>
<b>6.8</b>	<b>ANÁLISIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS</b>	<b>32</b>
<b>7.</b>	<b>RESULTADOS</b>	<b>33</b>
<b>7.1</b>	<b>OXIDACIÓN DE ALCOHOL BENCÍLICO</b>	<b>33</b>
7.1.1	EFECTO DE LAS CONDICIONES DE REACCIÓN	33
7.1.2	CATÁLISIS HOMOGÉNEA Vs CATÁLISIS HETEROGÉNEA	34
<b>7.2</b>	<b>EFECTO DEL LIGANDO</b>	<b>35</b>
<b>7.3</b>	<b>EFECTO DEL AGENTE OXIDANTE</b>	<b>36</b>
<b>7.4</b>	<b>CATÁLISIS HOMOGÉNEA: EFECTO DEL METAL: Cu, Co Y Ru</b>	<b>37</b>
<b>7.5</b>	<b>OXIDACIONES CON [Cu(salen)]</b>	<b>39</b>
7.5.1	EFECTO DE LA RELACIÓN SUSTRATO/METAL	39
7.5.2	EFECTO DEL TIEMPO	40
7.5.3	EFECTO DE LA DISMINUCIÓN EN LA TEMPERATURA	41
7.5.4	EFECTO DEL SUSTRATO	43
<b>8.</b>	<b>CONCLUSIONES</b>	<b>45</b>
<b>9.</b>	<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>46</b>
<b>10.</b>	<b>ANEXO A</b>	<b>48</b>



## RESUMEN

En este trabajo se estudió el comportamiento como catalizadores de complejos organometálicos de Cobalto (II), Cobre (II) y Rutenio (III) en la reacción de oxidación catalítica de alcoholes. Considerando los resultados positivos obtenidos por M. Cordoba [1] en un trabajo realizado en el grupo de investigación en Catálisis de la Universidad del Cauca, en el cual se usaron óxido de Cobalto y óxido de Cobalto soportado sobre carbones activados como catalizadores, para este trabajo se usó inicialmente un complejo de Cobalto (II) con un ligando tipo salen en la oxidación de alcohol bencílico usando como agente oxidante oxígeno molecular y tolueno como medio de reacción, posteriormente se estudió el efecto del ligando en el desempeño del catalizador usando un complejo de Co(II) con un ligando PCN, donde se obtuvo mejor resultado para el ligando salen sobre el PCN, así mismo se evaluó el efecto del metal por medio de reacciones con complejos de Ru (III) y Cu (II) con el mismo ligando salen bajo las mismas condiciones de reacción. Los resultados mostraron que el complejo [Cu(salen)] presentó la mayor conversión conservando una selectividad del 100% en todos los casos estudiados en este trabajo. Posteriormente, usando este complejo se estudió el efecto de la temperatura, el tiempo de reacción, la relación sustrato/metal y el agente oxidante en la eficiencia del sistema para promover la reacción, con las mejores condiciones obtenidas se realizaron reacciones de oxidación usando como sustratos diferentes alcoholes como, alcohol *p*-clorobencílico, 3-fenil-1-propanol, 2-feniletanol, (R)-(+)-1-feniletanol, 3-fenil-1-propanol. Todas las reacciones fueron monitoreadas con el uso de cromatografía de gases (GC), los datos fueron comparados con curvas de calibración previamente preparadas con patrones de alcohol bencílico y ácido benzoico, para otros alcoholes se usó la técnica de cromatografía de gases *tándem* espectrometría de masas para identificar los tiempos de retención de cada producto, esta metodología fue implementada también y está detallada en el trabajo de la referencia [1], esto fue fundamental para determinar el porcentaje de conversión y selectividad en todas las reacciones.

## 1. JUSTIFICACIÓN

Los aldehídos y cetonas son compuestos de partida en síntesis tanto a nivel de laboratorio como industrial, convencionalmente se obtienen por oxidación directa de alcoholes utilizando sales inorgánicas como cromatos y permanganatos que son nocivas para el medio ambiente, por lo anterior, es importante encontrar nuevas rutas para llevar a cabo estas reacciones de síntesis sin la utilización de dichas sales, con el uso de agentes oxidantes benignos como el oxígeno molecular en presencia de catalizadores como mediadores de reacción [2], la idea de utilizar catalizadores en estas reacciones es activar moléculas que sirvan como agentes oxidantes, lo ideal es que sean compuestos asequibles, abundantes y que no generen sup-productos que representen algún problema ambiental, es aquí donde cobran gran importancia agentes oxidantes como oxígeno molecular y peróxido de hidrogeno, moléculas que pueden ser activadas por complejos con centros metálicos que actúen como catalizadores para ceder un átomo de oxígeno a una molécula orgánica.

Es necesario para que un ion metálico sea candidato como catalizador en reacciones de oxidación que tenga la capacidad de activar y unir reversiblemente molecular de oxígeno a su estructura, actualmente se han probado algunos metales que tienen esta capacidad y que eliminarían el uso de sales de metales pesado usadas actualmente, metales como Paladio, Rodio y rutenio [3] pero aún sigue siendo un procedimiento costoso si se compara con el mismo procedimiento si se usaran hierro, cobre, y cobalto, es por eso que es importante desarrollar complejos organometálicos a base de metales de transición que puedan catalizar las reacciones de oxidación de alcoholes usando metales como los segundos listados, si se suma esto a las ventajas de usar un agente oxidante como oxígeno el resultado es que los costos de las reacciones de oxidación catalizadas por complejos de Cobre o Cobalto son mucho menores si el único reactivo que se usa en proporciones estequiométricas con respecto al sustrato es el oxidante.

La utilización de rutas catalíticas para llevar a cabo estas reacciones de oxidación no solo presenta ventajas económicas, la utilización de catalizadores y agentes oxidantes benignos resolverían en gran medida el problema ambiental que estas generan, resultados obtenidos utilizando complejos de metales de transición como catalizadores dan fe de que este tipo de reacción son viables por estos medios, resultados como los reportados por T. Repo *et al* [4] donde se usan complejos de Cobalto para promover con éxito la oxidación de alcoholes. Trabajos más recientes centran sus esfuerzos en la promoción de estas reacciones con condiciones de temperatura y presión más favorables. En la actualidad se han

reportado sistemas capaces de llevar a cabo esta reacción a temperatura ambiente y presión atmosférica usando como agente oxidante oxígeno molecular, un agente oxidante económico e inocuo, estas reacciones en su mayoría se llevan a cabo con gran selectividad hacia los productos carbonílicos, lo cual hace la reacción mucho más eficiente, conociendo la importancia de esta reacción es de vital importancia investigar nuevas rutas y sistemas catalíticos que reemplacen los métodos convencionales.

## **2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA**

La oxidación de alcoholes es una reacción de gran interés, tanto en laboratorio como a escala industrial, los productos de esta reacción, principalmente aldehídos y cetonas son de gran importancia en síntesis orgánica y química fina. Los métodos actuales para llevar a cabo estas reacciones incluyen la utilización de cantidades estequiométricas de oxidantes inorgánicos como cromatos, que causan serios problemas de contaminación, además las condiciones de reacción son drásticas lo que trae como consecuencia una menor selectividad hacia los productos deseados y la síntesis de ácidos carboxílicos que son por lo general de menor interés sintético [5]. Debido a la importancia de los productos de esta reacción es una reacción muy usada en la industria química, utilizando grandes cantidades de reactivos y generando a su vez grandes cantidades de residuos, los principales problemas que presenta esta reacción tal y como se lleva a cabo en la actualidad son: la generación de residuos de Cr (III) y Cr (VI), siendo los residuos de Cr (VI) de mayor toxicidad, estos residuos se producen debido a que en las reacciones reales en la industria se usa un exceso de agente oxidante para garantizar la oxidación de la mayor cantidad posible de alcohol, esto debido a que el rendimiento de la reacción es menor al 100%, el medio de reacción en estas reacciones suele ser fuertemente ácido, lo que lleva a un problema adicional en el manejo de residuos debido a las dificultades para almacenar y manejar estos desechos, además si se desea mejorar el rendimiento y la selectividad de la reacción se debe recurrir al uso de otros compuestos, costosos y también contaminantes como la piridina en el caso de PCC (Cloro cromato de piridinio), lo que agrava aún más el problema ambiental que genera llevar a cabo estas reacciones por los métodos convencionales. En síntesis, llevar a cabo estas reacciones por los métodos convencionales conlleva graves problemas de costos, logísticos y ambientales, por esto es necesario encontrar nuevas rutas para llevar a cabo esta reacción de forma más eficiente y eliminando en lo posible el gran impacto ambiental que actualmente esta reacción genera, esto podría conseguirse con la eliminación de medios de reacción con pH extremo, buscando

rutas que no incluyan agentes oxidantes tóxicos o que generen residuos tóxicos, eliminación de agentes co-oxidantes como piridina y utilizando rutas catalíticas de reacción para evitar el uso de cantidades estequiométricas de compuestos metálicos.

Resultados recientes obtenidos con la utilización de catalizadores heterogéneos a base de cobalto [1] motivaron la idea central de este trabajo que consiste en estudiar la actividad catalítica en la reacción de oxidación del alcohol bencílico y análogos de complejos a base de metales de transición, en particular Co(II), Cu(II) y Ru(III), la idea de este estudio fue determinar la actividad de estos complejos bajo determinadas condiciones, evitando el uso de condiciones de pH extremas y agentes como piridina y determinar cuál proporciona el mejor comportamiento, al utilizar como agentes oxidantes oxígeno molecular y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se proporciona una ruta de oxidación verde, eliminando el uso de agentes oxidantes que generen sub-productos contaminantes y conservando la selectividad de la reacción.

### **3. OBJETIVO**

#### **3.1 O. GENERAL**

Evaluar la actividad catalítica de complejos organometálicos de rutenio (III), cobalto (II) y cobre (II) en la reacción de oxidación del alcohol bencílico y análogos.

#### **3.2. O. ESPECÍFICOS**

- 3.2.1 Emplear una técnica de cromatografía de gases para realizar el seguimiento de todas las reacciones.
- 3.2.2 Determinar las propiedades catalíticas de los complejos organometálicos [Co(salen)], [Cu(salen)], [Ru(salen)(Cl)] y [Co(PCN)(Cl)<sub>2</sub>], en la reacción de oxidación del alcohol bencílico.
- 3.2.3 Encontrar las mejores condiciones de reacción variando el solvente, la temperatura, suministro de agente oxidante y el tiempo de reacción. .
- 3.2.4 Evaluar la actividad del mejor sistema catalítico bajo las mejores condiciones de reacción en la oxidación de otros alcoholes como: 3-fenil-1-propanol, 2-feniletanol, (R)-(+)-1-feniletanol, 3-fenil-1-propanol, alcohol *p*-cloro bencílico.

#### 4. INTRODUCCIÓN

El papel de la química en la generación de conocimiento científico y el mejoramiento de las condiciones de vida de la humanidad es indiscutible, la química ha hecho posible muchas de las comodidades que disfrutamos en la actualidad pero, como todo beneficio ha tenido un costo, la labor de la nueva química es aportar opciones verdes a los procesos químicos existentes y garantizar que los nuevos procesos sean amigables con el medio ambiente.

Uno de los procesos de transformación química más importante es la oxidación de alcoholes, en el cual se pueden obtener aldehídos y cetonas que son de gran valor en síntesis orgánica. En la actualidad este proceso se lleva a cabo con la utilización de cantidades estequiométricas de agentes oxidante inorgánicos, esto es en relación molar por lo general 1:1 agente oxidante: sustrato, dependiendo de la reacción balanceada. En su mayoría se usan sales a base de Cr(VI), lo que por supuesto trae como consecuencias graves problemas ambientales.

Existe actualmente una ruta alternativa que responde a las necesidades de la química verde, consiste en realizar la oxidación selectiva de alcoholes utilizando agentes oxidantes benéficos como oxígeno, en presencia de un catalizador. Sin importar la ruta, homogénea o heterogénea, realizar estas reacciones con la ayuda de catalizadores presenta grandes ventajas si se compara con los métodos tradicionales, no solo ambiental sino también económicamente. Esto ha motivado el estudio de la utilización de catalizadores como promotores de esta reacción, entre los catalizadores estudiados se encuentran los complejos de metales de transición, conocidos por su actividad catalítica en una gran cantidad de reacciones, los complejos organometálicos (de interés en esta investigación) son versátiles, adaptables y de acuerdo a cada combinación metal-ligando se pueden producir complejos nuevos con nuevas propiedades catalíticas, estas razones los hacen en extremo atractivos como objetos de estudio. Esta investigación al igual que otras similares apunta al desarrollo de nuevos métodos para realizar reacciones de interés de forma selectiva y eficiente pensando en la química verde como la única opción a futuro en química.

En esta investigación realizada en conjunto entre el grupo de investigación en catálisis de la Universidad del Cauca y el grupo de investigación en compuestos organometálicos y catálisis de la Universidad del Quindío se evaluó la acción como catalizadores en la reacción de oxidación del alcohol bencílico y análogos de complejos de Cu(II), Co(II) y Ru(III), se determinaron las mejores condiciones de reacción y en general el mejor sistema catalítico para promover dichas reacciones

con estos complejos. El documento se divide en 5 capítulos que dan cuenta del trabajo investigativo realizado. En el primer capítulo se presentan las generalidades donde se mencionan los ítems que motivaron esta investigación, en el segundo capítulo se mencionan los antecedentes que es un estado del arte de los trabajos similares realizados y reportados en la literatura, en un tercer capítulo se presentan todas las metodologías utilizadas en cada uno de los pasos del proceso investigativo, en un cuarto capítulo se presentan y analizan los resultados obtenidos para finalmente en el capítulo quinto presentar las conclusiones.

## **5. MARCO TEÓRICO**

Apoyándose en los resultados reportados en la literatura sobre las reacciones de oxidación de alcoholes utilizando catalizadores homogéneos, a continuación se hace énfasis en la viabilidad de estas reacciones con el uso de agentes oxidantes benignos combinados con complejos de ligandos tipo salen.

### **5.1 REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE ALCOHOLES**

La oxidación de alcoholes es una transformación de gran importancia tanto para la química fina como para la industrial, ya que a través de ella se obtienen aldehídos y cetonas [6, 7] que son usados ya sea directamente o como precursores; son utilizados en alimentos, como aditivos naturales o sintéticos, fragancias y en agricultura [8]. Tradicionalmente la reacción de oxidación de alcoholes es efectuada mediante la utilización de cantidades estequiométricas de agentes oxidantes fuertes como por ejemplo los permanganatos, reactivos a base de cromo [5], reactivo de Dess-Martin o dimetil sulfóxido (DMSO) [6] entre otros. La mayoría de estos métodos son costosos, presentan baja eficiencia atómica y baja selectividad, requieren condiciones de reacción drásticas y son en extremo contaminantes [6], en la figura 1 se ilustra la reacción general de oxidación de alcoholes, ya sea de alcoholes primarios a aldehídos o de secundarios a cetonas.

#### **Figura 1. Reacción general de oxidación de alcoholes**

##### **5.1.1 Oxidación de alcoholes primarios**

Si se pretende oxidar alcoholes primarios a los aldehídos correspondientes y disminuir la formación de ácidos, la opción más usada es el clorocromato de piridinio (PCC), que es soluble en diclorometano, siendo este un excelente

solvente para una amplia variedad de alcoholes. El PCC consiste en un complejo de Cromo (VI) con piridina en una solución de ácido clorhídrico, con el cual se pueden obtener selectividades cercanas al 80% hacia los respectivos aldehídos [9], cabe anotar que este reactivo se usa en exceso, en cantidades de hasta 4 equivalentes, lo que trae como consecuencia la generación de residuos de Cr (III) y Cr (VI), ambos con un alto grado de toxicidad, además el producto de reacción no es siempre el aldehído correspondiente, sino una mezcla de productos de oxidación, como lo muestra la figura 2 [10].

### **Figura 2. Oxidación de alcoholes con el uso de PCC**

Si se desea una oxidación parcial de alcoholes primarios, los métodos con oxidantes muy fuertes se descartan, por esta razón no son de interés para este tipo de reacciones el  $\text{KMnO}_4$  ni el  $\text{HNO}_3$ . Otros métodos son modificaciones de los métodos existentes, por ejemplo los reactivos de Jones y Collins son variaciones del ácido crómico y del PCC respectivamente.

#### 5.1.2 Oxidación de alcoholes secundarios

Para la oxidación de alcoholes secundarios se usa generalmente el ácido crómico, que consiste en una mezcla de dicromato de sodio y una solución de ácido sulfúrico, obteniendo buenos rendimientos como lo muestra la figura 3.

### **Figura 3. oxidación de un alcohol secundario con ácido crómico [9]**

Otro método utilizado es la oxidación de Swern utiliza dimetil sulfóxido como agente oxidante, cloruro de oxalilo y la adición de una base como la dimetil amina, la reacción oxida los alcoholes secundarios a cetonas y los primarios a aldehídos, obteniendo rendimientos del 90% para la síntesis de cetonas y de hasta 85% para la síntesis de aldehídos [9], como se puede observar los métodos tradicionales de

oxidación de alcoholes incluyen agentes oxidantes que generan residuos muy tóxicos, por esta razón se hace necesario el desarrollo de catalizadores, para que en presencia de agentes oxidantes benignos se puedan llevar a cabo las reacciones suprimiendo estos inconvenientes, además de que presenten buenos comportamientos catalíticos. Algunos resultados importantes obtenidos en este tipo de reacciones promovidas por catalizadores son por ejemplo los reportados por Parlett *et al* [11], donde se usa Pd soportado sobre alúmina como catalizador heterogéneo en la oxidación de alcoholes, usando como agente oxidante O<sub>2</sub> molecular, en este trabajo los autores reportan para el alcohol bencílico una conversión del 70% tras una hora de reacción con una selectividad del 97% hacia el benzaldehído, esta reacción se llevó a cabo a una temperatura de 90° C y usando tolueno como solvente, estos resultados son importantes al igual que los reportados por T. Repo *et al* [2], que reportan una conversión del 100% y una selectividad superior al 99% en la oxidación del alcohol bencílico a benzaldehído tras 2 horas de reacción, usando O<sub>2</sub> como agente oxidante en presencia de un catalizador de Cu(II) y TEMPO, usando tolueno como solvente, pero esta vez trabajando a una temperatura de 60° C, una disminución en la temperatura de reacción es una ventaja importante en términos energéticos que a menudo tienen los catalizadores homogéneos sobre los heterogéneos y aunque existen gran cantidad de reportes sobre reacciones de oxidación de alcoholes promovidas por catalizadores se presentan los resultados anteriores con fines comparativos.

### 5.1.3 Oxidación de alcoholes bencílicos

Los alcoholes bencílicos como los presentados en la figura 4, son ampliamente usados como modelos en reacciones de oxidación, la proximidad de un grupo electro donador como el benceno al grupo hidroxilo facilita la oxidación, en su orden, el alcohol bencílico es mucha más fácil de oxidar que los alcoholes primarios alifáticos y mucho más que los secundarios, entre los alcoholes bencílicos se puede diferenciar entre los sustituidos por el sustituyente y la posición de este en el anillo aromáticos, siendo más susceptibles frente a la reacción de oxidación los que tienen sustituyentes electrón dadores como el grupo amino que los que tienen sustituyentes electrón atrayentes como el Cloro [2].

#### **Figura 4. Estructura de algunos alcoholes bencílicos**

Se puede ver una clara diferencia en los resultados de la oxidación de diferentes alcoholes bencílicos con el mismo sistema catalítico, diferenciando los alcoholes



solo por sus sustituyentes, un ejemplo de esto son los resultados presentados por Z. Lei *et al* [12], obtenidos con la utilización de  $\text{AlCl}_2$  como catalizador y  $\text{H}_2\text{O}_2$  como agente oxidante en la oxidación de una serie de alcoholes de todo tipo, los resultados obtenidos para varios alcoholes bencílicos se presentan en la tabla 1. Los resultados muestran diferencias en el porcentaje de conversión y la selectividad para 3 alcoholes bencílicos, dos de los cuales están sustituidos con un grupo metilo y la posición orto para uno y meta para otro, esta pequeña variación hace variar considerablemente los resultados.

**Tabla 1. Resultados obtenidos para la oxidación de diferentes alcoholes bencílicos catalizada por  $\text{AlCl}_3$  en presencia de  $\text{H}_2\text{O}_2$**

Alcohol	% Conversión	selectividad
	92%	100% (aldehído)
	99%	100% (aldehído)
	95%	68% (aldehído) 32% (ácido)

El simple hecho de aumentar en un carbono la distancia entre el anillo y el grupo OH disminuye la susceptibilidad del anillo a la reacción de oxidación, un caso ilustrativo de esto es también presentado en los resultados de Z. Lei, en el que se comparan los resultados obtenidos en la oxidación de alcohol bencílico y otro no bencílico, estos resultados se presentan en la tabla 2.

Los resultados muestran la diferencia en la oxidación para dos alcoholes que solo difieren en un átomo de carbono de distancia entre el grupo OH y el anillo aromático, la diferencia en el porcentaje de conversión es extremadamente considerable, en este caso la presencia del anillo aromático no favorece la oxidación, al contrario la dificulta, teniendo en cuenta que para otros alcoholes como el ciclo pentanol que es un alcohol secundario menos susceptible a la oxidación el porcentaje de conversión fue de 21% con una selectividad del 100 a la cetona correspondiente.

**Tabla 2. Resultados de la oxidación del alcohol bencílico y 2-feniletanol catalizada por  $\text{AlCl}_3$  en presencia de  $\text{H}_2\text{O}_2$**

alcohol	% Conversión	Selectividad
	92%	100% (aldehído)
	9%	100% (aldehído)

## **5.2 COMPLEJOS ORGANOMETÁLICOS COMO CATALIZADORES EN LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE ALCOHOLES**

La necesidad de encontrar nuevas metodologías para llevar a cabo reacciones, no solo de oxidación sino de todo tipo, de una forma eficiente, han hecho que los métodos promovidos por catalizadores cobren gran importancia, en los últimos años en particular para las reacciones de oxidación se ha investigado la actividad catalítica de gran cantidad de complejos de metales de transición, principalmente de Co, V, Ru, Pd y Cu [13]. En general, los catalizadores homogéneos se componen de un átomo metálico central y ligandos a su alrededor donde la interacción entre estos, determina la actividad y selectividad del sistema catalítico [14]. En una primera aproximación el estudio de la actividad de un nuevo complejo como catalizador puede realizarse de cierta forma empíricamente, pero una vez conocidos los efectos que las variaciones realizadas sobre los ligandos generan sobre el sistema catalítico se pueden hacer variaciones con un mayor grado de sofisticación, para llegar a un entorno electrónico y estérico que favorezca la actividad del complejo [15]. En los mecanismos que explican la acción de los complejos como catalizadores figuran una serie de pasos en los que pueden verse afectados el estado de oxidación del metal central y su número de coordinación, verse afectados los ligandos, por efecto de ataques nucleofílicos y migración de átomos. Un aspecto importante a tener en cuenta es la capacidad del ion metálico para cambiar de estados de oxidación, ya sea para oxidarse y recibir en su entorno a otra molécula en lo que se conoce como adición oxidativa (homologo a lo que en catálisis heterogénea se conoce como adsorción disociativa), en este proceso el metal pasa de un estado de oxidación a otro de mayor grado de oxidación o para reducirse en lo que se conoce como eliminación reductiva (homologo a lo que en catálisis heterogénea se conoce como desorción), en esta etapa el ion metálico se reduce en la eliminación de productos y por lo general regresa a un numero de coordinación menor o igual al inicial, en medio de estos procesos se da la formación de las especies activas y la reacción de interés [16]. En el caso particular de la oxidación de alcoholes se debe dar la activación de la

molécula de oxígeno o de la molécula que lo contenga, en estas reacciones este será el agente oxidante. En general el papel de los complejos en las reacciones de oxidación es la activación del agente oxidante y facilitar la interacción de estas especies con el sustrato en la esfera de coordinación del metal, todos los factores que componen el sistema catalítico son importantes, así como el ligando y el metal también lo son el solvente y los sustratos y en el caso de las reacciones de oxidación el agente oxidante, la capacidad de activar un agente oxidantes varia de un metal á otro pero la tendencia actual es utilizar metales que proporcionen buenos rendimientos, que formen complejos con fácilmente con una amplia variedad de ligandos y que tengan múltiples estados de oxidación. No todos los metales de transición cumplen con estas propiedades, por eso la investigación se ha centrado en un selecto grupo de metales de los cuales hacen parte el Rutenio, Cobre y Cobalto.

#### 5.2.1 Complejos de Rutenio en la oxidación catalítica de alcoholes.

Entre los metales de la segunda serie de transición el Rutenio ha sido ampliamente usado en reacciones de oxidación debido a la versatilidad de este metal que tiene estados de oxidación que van desde -2 a +8. Se ha reportado la activación de oxígeno con complejos de Rutenio en agentes oxidantes como yodocilbenceno, hipoclorito de sodio,  $H_2O_2$ , *t*-BuOOH y NMO, pero el interés actual es llevar a cabo estas reacciones con agentes oxidantes benignos y económicos, en particular oxígeno [17]. Desde hace más de 10 años se ha reportado la actividad de complejos de Rutenio con ligandos trifenilfosfina en reacciones de oxidación de alcoholes primarios y secundarios, uno de los trabajos que menciona estos catalizadores es el reportado por Katsuki *et al* [18], donde se muestra que la oxidación de alcoholes primarios a aldehídos se facilita en presencia de alcoholes secundarios y con la acción de cantidades estequiométricas de  $[Ru(PPh_3)_3Cl_2]$ , usando oxígeno como oxidante; en este mismo trabajo se menciona que se logró satisfactoriamente la oxidación de alcoholes usando  $[Ru(PPh_3)_3Cl_2]$  como catalizador, oxígeno como oxidante y en presencia de hidroquinona; el solvente usado en esta reacción fue trifluorotolueno, los resultados muestran una conversión del 83% del alcohol primario a aldehído y 3% del alcohol secundario a cetona, como se observa en la figura 4.

#### **Figura 5. reacción de oxidación de alcoholes en presencia de $[Ru(PPh_3)_3Cl_2]$ como catalizador e hidroquinona [18]**

Para la reacción en la figura 4 se trabaja con una mezcla de alcoholes primarios y secundarios, bajo las siguientes condiciones de reacción: flujo de  $O_2$ , 60° C, en

presencia de  $K_2CO_3$  y  $C_6H_5CF_3$  como solvente. En este mismo trabajo se reporta la síntesis de un complejo  $(NO)Ru(salen)$  y su aplicación en la reacción de oxidación, en este caso el catalizador es asistido por radiación UV para su activación en el primer paso del ciclo catalítico como lo muestra la figura 6.

**Figura 6. Ciclo catalítico propuesto para la oxidación de alcoholes con  $(NO)Ru(salen)$  como catalizador y oxígeno como agente oxidante**

En el anterior ciclo se evidencian los cambios en los estados de oxidación del Rutenio a lo largo de la reacción.

Otro ejemplo es el reportado por R. Ramesh *et al* [17], el autor reporta la síntesis, caracterización y actividad catalítica de un complejo de de Ru (III), el complejo sintetizado tiene un ligando bi-dentado con una base donadora de Schiff, como se muestra en la figura 7.

**Figura 7. Estructura de un complejo de Ru (III) con un ligando con una base donadora de Schiff**

En este caso el agente oxidante utilizado fue NMO, un agente oxidante frecuentemente utilizado en reacciones con Rutenio, la reacción se llevó a cabo a

reflujo en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , con tiempos de reacción de 3 a 8 horas. En el caso particular del alcohol bencílico se logró una conversión del 88% tras 3 horas de reacción, en el ciclo catalítico propuesto por los autores se da la formación de una especie  $\text{Ru(V)=O}$  que es a la que se atribuye la acción catalítica, tal y como se muestra en la figura 8.

**Figura 8. Ciclo catalítico para la oxidación de alcoholes con un complejo de Ru(III) como catalizador y NMO como agente oxidante (R y R'= H o alquilo)**

Los autores reportan, además de la oxidación de alcohol bencílico, la oxidación de otros alcoholes, alílicos y bencílicos, sin la formación de ácidos carboxílicos y con oxidación exclusiva del grupo OH para los alcoholes insaturados estudiados. Los resultados para algunos de estos alcoholes se muestran en la tabla 3.

**Tabla 3: resultados para la oxidación de algunos alcoholes utilizando un complejo de Ru (III) y NMO como agente oxidante.**

sustrato	Producto	Tiempo de reacción	% Conversión
		3 horas	88%
		3 horas	96%
		7 horas	90%
		4 horas	63%

Aunque los resultados con catalizadores de Rutenio son buenos, lo que se busca en los procesos catalíticos es reacciones limpias y económicas, por eso el uso de

agente oxidante como NMO no es actualmente de gran interés si se piensa en química verde. Los reportes sobre oxidación aeróbica de alcoholes usando complejos de Rutenio no son abundantes, por eso es de interés investigar otros metales dentro del grupo selecto de metales de transición que pueden activar moléculas de oxígeno, dos de estos metales son el Cobre y el Cobalto, ambos económicos y que han mostrado actividad en la activación de la molécula de oxígeno y además la capacidad de ceder oxígeno a moléculas orgánicas.

### 5.2.2 Complejos de cobre y cobalto en la oxidación catalítica de alcoholes

En particular para el caso del Cobalto, M. S. Sigman *et al* [19] en una recopilación de los avances en oxidaciones aeróbicas catalizadas por complejos de metales de transición reportan resultados obtenidos con complejos de Cobalto (II), en especial proponen un mecanismo para la oxidación de alcoholes con un complejo de Co (II) con ligandos con un grupo donador de Schiff que forman un complejo cuadrado plano. Para este complejo reportan reacciones con alcoholes bencílicos y también resultados para alcoholes primarios y secundarios, teniendo en cuenta que estos últimos son menos susceptibles a la oxidación se esperarían buenos resultados para la oxidación de alcoholes bencílicos, en la tabla 4 se presentan algunos de los resultados reportados por los autores.

**Tabla 4: oxidación de algunos alcoholes con la utilización de un complejo de Co(II) con ligandos con grupos donadores de Schiff y O<sub>2</sub> como agente oxidante.**

Sustrato	Producto	Tiempo de reacción	% conversión
		5,5 horas	96%
		15 horas	45%

El mecanismo propuesto para esta reacción se presenta en la figura 9, mecanismos similares se han propuesto para complejos con geometría cuadrada plana como los complejos con ligandos salen.

### **Figura 9. Mecanismo propuesto para la oxidación aeróbica de alcoholes con un complejo de Co(II)(base de Schiff)**

Esta reacción se realizó en MeCN, un solvente no recomendado desde el punto de vista ambiental, lo ideal sería poder llevar estas reacción en medio acuoso o en solvente que no representen problemas graves de residuos, basándose en estos parámetros cada vez se hace más selecto el grupo de catalizadores, solventes, ligandos etc que son candidatos para este tipo de reacciones.

En este mismo trabajo se presentan los resultados obtenidos con un complejo de Cu (II) con ligandos salen, los ligandos salen son tetra dentados y forman complejos cuadrados planos con metales como el cobre, en este caso las reacciones de oxidación se realizaron en tolueno, un solvente mucho más conveniente que MeCN y usando nuevamente O<sub>2</sub> como agente oxidante, pero en este caso se usó una trampa de radicales (TEMPO), este último es un común denominador en muchas de las reacciones que involucran complejos cuadrados planos de Cobre y Cobalto como los formados por ligandos tetra dentados similares a los salen, la utilización de este compuesto se hace necesaria para reciclar el metal central en el ciclo catalítico y regresarlo a su estado de oxidación activo, como lo muestra la figura 10.

**Figura 10. Mecanismo propuesto para la oxidación de alcoholes con un sistema Cu-TEMPO**

En el mecanismo el paso determinante para el re uso del catalizador en el ciclo es la re oxidación del Cu (I) a Cu (II) por acción del TEMPO, de no darse esto el ciclo se interrumpiría. Los resultados obtenidos con esta metodología para algunos alcoholes se presentan a continuación en la tabla 5.

**Tabla 5: algunos resultados obtenidos en la oxidación de alcoholes con un sistema Cu-TEMPO**

Sustrato	Producto	Tiempo de reacción	% Conversión
		12 horas	2%
		21 horas	90%
		26 horas	92%

Aunque algunos de los resultados obtenidos con esta metodología son buenos la idea de la utilización de un co-catalizador no resulta favorable, el objetivo es llevar



a cabo las reacción bajo condiciones suaves y sin la adición de otros agentes que puedan resultar en problemas de sobre costos y contaminación. Algunos resultados de la oxidación de alcohol bencílico y veratrilico utilizando complejos de metales de transición se condensan en la tabla 6.

**Tabla 6. Resultados de oxidaciones de alcoholes catalizadas por complejos de metales de transición**

Ítem	catalizador	Condiciones de reacción	alcohol	resultados	Ref:
1	[Co(salen)]	80° C, pH 12,5, agua (solvente), piridina (base axial), O <sub>2</sub> , TR: 20 h.	Alcohol veratrilico	100% conversión, 100% selectividad	[18]
2	[Ru(AsPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (DHAampy)]	Reflujo, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (solvente), NMO (oxidante), TR: 3 h	Alcohol Bencílico	88% conversión, 100% selectividad	[20]
3	<i>Trans</i> -(Cl,Cl)-[Ru(L)(Cl <sub>2</sub> )] L : ligando tetradentado NSNO.	Reflujo, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (solvente), NMO (oxidante), TR: 3 h	Alcohol Bencílico	78% conversión, 100% selectividad	[3]
4	[Cu(L1)(PPh <sub>3</sub> )(Cl)] L1:	T: ambiente, CH <sub>3</sub> CN (solvente), H <sub>5</sub> IO <sub>6</sub> (oxidante), 30 min	Alcohol Bencílico	92,2 % conversión, 100% selectividad	[19]
5	[Cu(salen)]	T: 100° C, Tolueno (solvente), O <sub>2</sub> , TEMPO (co-catalizador), TR: 10 h.	Alcohol Bencílico	99% conversión, 100% selectividad	[13]

Cada combinación metal ligando aporta propiedades particulares a la sistema y una variación, por sutil que esta se, en la estructura del ligando puede general cambios radicales en la actividad de un complejo, es por eso que es de vital

importancia escoger el ligando apropiado con la estructura apropiada. Un grupo de ligandos han sido considerados privilegiados, a este grupo pertenecen los ligandos tipo salen.

### 5.3 LIGANDOS SALEN

Los ligandos salen hacen parte de un grupo de ligandos privilegiados que han demostrado gran actividad en reacciones específicas para una amplia variedad de sustratos[21]. Los ligandos salen son sintetizados en una reacción de condensación de 2 equivalentes de salicilaldehído o un derivado de este y un equivalente de una diamina vecinal como la etano-1,2-diamina, el ligando más simple de este tipo es el obtenido por la condensación del salicilaldehído y la etilendiamina como se muestra en la figura 11. Se pueden distinguir estos ligandos en quirales y aquirales, en ambos grupos se encuentran complejos con actividad catalítica en algún tipo de reacción. Las posibilidades de hacer variaciones sobre las diaminas o sobre el salicilaldehído hace que sean ligandos extremadamente versátiles, los complejos con estos ligandos pueden ser soportados, polimerizados, ajustados para ser solubles en determinado medio, etc o diseñados según la necesidad en particular [21].

#### Figura 11. Síntesis de ligandos tipo salen

Los ligandos salen son ligandos tetradentados que forman complejos con más de 40 metales de transición, la síntesis de complejos es simple y en la mayoría de los casos basta con sintetizar los ligandos en presencia de una sal del metal. Estos complejos pueden tener varias geometrías, los ligandos salen pueden formar complejos cuadrado planos, piramidales de base cuadrada y octaédricos. Estos ligandos pueden formar a través de los átomos de oxígeno en su estructura complejos bi y poli-metálicos, lo que los hace aún más versátiles [21], la versatilidad de estos ligandos es aún mayor si se tiene en cuenta que pueden ser solubles según sea necesario en diferentes solventes, la literatura reporta la actividad en solventes como agua [22], DMF [23],  $\text{CHCl}_3$  [24], tolueno [19], etc, todos estos reportes en reacciones de oxidación de alcoholes. Los ítems 1 y 5 de la tabla 1 muestran resultados obtenidos con este tipo de ligandos, así también la referencia [24].

## 5.4 Agentes oxidantes en oxidación catalítica de alcoholes

Existe una oferta amplia de agentes oxidantes viables para la oxidación catalítica, en la actualidad los agentes oxidantes por excelencia son aquellos que no generen subproductos y que sean económicos y de fácil manejo, razón por la cual el oxígeno molecular y el peróxido de hidrógeno se han convertido en una muy buena alternativa.

### 5.4.1 Oxígeno molecular

El oxígeno es abundante y económico lo que lo hace industrial y ambientalmente atractivo como reactivo, en procesos de oxidación de alcoholes el oxígeno solo produce como subproducto agua, también ofrece gran eficiencia atómica en las reacciones. Se conoce la capacidad de muchos complejos de metales de transición para activar las moléculas de oxígeno y formar las especies activas metaloxidantes que pueden oxidar alcoholes y aunque muchos complejos metálicos son capaces de formar la especie activa metal-oxo solo un selecto grupo es capaz de llevar a cabo reacciones de oxidación sin la ayuda de aditivos [2, 25]. Los mecanismos de oxidación pueden variar de un sustrato a otro pero en general se plantea que la presencia del aducto metaloxo ( $M^{n+}=O$ ) es fundamental en todos los procesos de oxidación [20]. La activación del oxígeno en presencia de complejos metálicos se lleva a cabo por la inclusión del oxígeno en la esfera de coordinación y por lo general posterior reducción del oxígeno y oxidación del metal, generando las especies activas metal-oxo, metal-hidroperoxo y metal-peroxo; Todas estas contienen oxígenos terminales activos, como lo muestra la figura 12. Estos sistemas y los mecanismos en medio acuoso han sido ampliamente estudiados por Bakac *et al* [26].

**Figura 12. Mecanismo propuesto para la activación del  $O_2$  y formación de especies activas en presencia de un complejo de Hierro (III) en una reacción de oxidación [27].**

#### 5.4.2 Peróxido de hidrógeno

El peróxido de hidrogeno es un agente oxidante muy utilizado para reemplazar el oxígeno molecular en reacciones en las que se podrían generar mezclas explosivas entre el oxígeno y compuestos orgánicos [28]. Las reacciones de oxidación catalizadas por complejos de metales de transición y peróxido de hidrógeno, el sub producto de oxidación al igual que con oxígeno, es agua y los intermediarios a formar son también del tipo metal-hidroperoxo o metal-oxo [28]. Uno de los aspectos que limitan el uso del peróxido de hidrogeno en reacciones orgánicas es el hecho de que las presentaciones comerciales están en solución acuosa que junto con el agua formada como producto de la reducción del peróxido, resulta en muchos casos contraproducente para las reacciones. Un caso en particular es el reportado por Yin *et al* [29], donde se reporta la oxidación selectiva de alcoholes usando como agente oxidante peróxido de hidrógeno al 30% y como catalizador un fosfotustato soportado sobre una sílice funcionalizada (SBA-15); Los resultados de esta oxidación a una temperatura de 100° C y 6 horas de reacción para el mejor catalizador sintetizado fueron 92% de conversión de alcohol bencílico con una selectividad del 91% hacia el benzaldehído. Por otra parte en un trabajo anterior Z. Lei *et al* [12], reportaron la oxidación de alcoholes bajo condiciones más suaves usando  $\text{AlCl}_3$  como catalizador y  $\text{H}_2\text{O}_2$  como oxidante. Esta reacción se llevó a cabo a 45° C y se utilizó acetonitrilo como solvente durante 2 horas de reacción. En este caso se reportan resultados para una serie de alcoholes bencílicos y alifáticos, donde para el alcohol bencílico reportan una conversión del 92% con una selectividad del 100% hacia el benzaldehído. A pesar de ser el  $\text{H}_2\text{O}_2$  más activo que el oxígeno y de más fácil manipulación, no existe una gran información al respecto en reacciones de oxidación de alcoholes, T. Repo *et al* [30], manifiestan que la literatura al respecto se limita a algunos sistemas con Mn, Fe, Mo, W y Re, y reportan los resultados obtenidos en la oxidación de alcohol bencílico con un catalizador de cobre y medio acuoso, usando peróxido de hidrógeno como agente oxidante.

#### 5.4.3 Otros agentes oxidantes

El hidroperóxido de *terc*-butilo es un peróxido orgánico ampliamente usado en una variedad de oxidaciones en química orgánica, por ejemplo en la epoxidación de Sharpless [9], a diferencia del  $\text{O}_2$  y el  $\text{H}_2\text{O}_2$  el producto de la reducción de este compuesto no es agua, es el *terc*-butanol, que si bien es terciario y está muy impedido para la oxidación y que probablemente no compita en la oxidación con el alcohol de interés, si podría presentar problemas en la separación y purificación de productos. A nivel de la manipulación de este compuesto se tiene que es de difícil manejo, es tóxico, corrosivo e inflamable, incluso se prohíbe el transporte de soluciones con concentraciones superiores al 90%.

M. Araghi *et al* [31], reporta la oxidación de una serie de alcoholes usando como solvente  $\text{CCl}_4$  y condiciones de reflujo, aunque los resultados son buenos teniendo en cuenta que se usó un agente oxidante fuerte, las condiciones fueron drásticas.

M. Araghi reporta para el alcohol bencílico una conversión del 100% en 40 minutos con una selectividad del 100% hacia benzaldehído, también reportan resultados para la oxidación de alcoholes alifáticos donde se obtuvieron conversiones superiores al 70% con una selectividad del 100%. Se usó un catalizador de Mo para promover estas reacciones.

El iodossilbenceno es un compuesto organoide  $C_6H_5IO$  que se usa en laboratorio para la generación de especies metal-oxo y por ende puede ser usado en la transferencia de oxígenos a moléculas orgánicas. Z. Q. Lei *et al* [32], reportan la utilización de este oxidante en la oxidación de alcoholes con la ayuda de un catalizador de Rutenio bajo lo que ellos denominan condiciones suaves,  $25^\circ C$ , 4 horas de reacción y usando acetonitrilo como solvente, donde obtuvieron una conversión del 100% y selectividad del 100% en la oxidación del alcohol bencílico al aldehído correspondiente, el catalizador de Rutenio estaba acompañado de ligandos 8-hidroxiquinolina.

Otro agente oxidante usado en reacciones a nivel de laboratorio es la 4-metilmorfolina- -4-ixido (NMO), este agente oxidante también puede cumplir con la función de regenerar catalizadores cuando este ha sido reducido por el sustrato, se usa junto con el tetroxido de Osmio para reducir considerablemente la cantidad de catalizador a usar en oxidaciones, si se usa  $OsO_4$  en compañía de NMO se puede usar este compuesto de difícil manejo en cantidades catalíticas y no estequiométricas. En la literatura se reportan una serie de resultados obtenidos con diferentes catalizadores de Rutenio y NMO como agente oxidante, si bien los resultados son buenos, el solvente por excelencia en estas reacciones es  $CH_2Cl_2$ , un solvente que no es recomendable desde el punto de vista ambiental. Uno de estos resultados es el reportado por R. Karvembu *et al* [13], que reportan resultados para el alcohol bencílico de 86% de conversión con una selectividad del 100%, en este trabajo la reacción se realizó a temperatura ambiente y no se usó ningún tipo de aditivo adicional.

## 6. METODOLOGÍA

En este capítulo se tratara lo referente a los procedimientos experimentales realizados en la investigación, describiendo las metodologías utilizadas en la realización de los test catalíticos y en el análisis de los productos finales y las condiciones utilizadas en cada uno de los experimentos.

### 6.1 COMPLEJOS

En esta investigación se usaron 4 complejos organometálicos proporcionados por el grupo de investigación en compuestos organometálicos y catálisis de la Universidad del Quindío, los complejos  $[Co(salen)]$ ,  $[Cu(salen)]$ ,  $[Ru(salen)(Cl)]$  y  $[Co(PCN)(Cl)_2]$  fueron escogidos basándose en resultados anteriores obtenidos en

el grupo de investigación en Catálisis de la Universidad del Cauca y según fue lo requerido a lo largo de la investigación.

Todos los complejos fueron usados tal y como fueron proporcionados, no se realizó modificación alguna a ninguno de los complejos.

## 6.2 TEST CATALÍTICOS PARA LOS COMPLEJOS [Co(salen)], [Cu(salen)], [Ru(salen)(Cl)] y [Co(PCN)(Cl<sub>2</sub>)]

Para realizar los test catalíticos con los complejos se usó en cada reacción un reactor tipo semi- Batch que consiste en un balón de 3 bocas de 100mL acoplado a un termómetro, un equipo de condensación y una entrada de oxígeno, como lo muestra la figura 3.1, las reacciones se llevaron a cabo con agitación magnética constante, en todas las reacciones se usaron 0,157 mmoles de metal, se calculó la masa de catalizador en cada caso teniendo en cuenta el porcentaje de metal en cada uno, en cada reacción se usaron 0,2 mmoles de alcohol bencílico (Merk, 99,5%).

Temperatura	80°C
Cantidad de solvente (Tolueno)	20 mL
Cantidad de alcohol bencílico	20 $\mu$ l
Relación sustrato/metal	1,27/1
Tiempo de reacción	6 h
Velocidad de flujo de Oxígeno	50 mL min <sup>-1</sup>

Figura 13. Montaje para la reacción de oxidación del alcohol bencílico.



### **6.3 TEST CATALÍTICO PARA EVALUAR EL EFECTO DEL AGENTE OXIDANTE**

Con el catalizador [Co(salen)] se realizó una reacción utilizando  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Merk, 30%) como agente oxidante en una relación 1:1 con el alcohol bencílico, en el montaje se selló la boca correspondiente a la entrada de oxígeno con un tapón de vidrio, el resto de parámetros de la reacción se conservaron idénticos a los de la sección 6.2.

### **6.4 TEST CATALÍTICO PARA EVALUAR EL EFECTO DE LA DISMINUCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE SUSTRATO**

Con el catalizador [Cu(salen)] se realizó una reacción utilizando una relación sustrato/metal de 0,62/1, se usó el montaje de la figura 13 y se tomaron muestras cada hora, el resto de parámetros de la reacción se mantuvieron iguales a los de la sección 6.2.

### **6.5 TEST CATALÍTICO PARA EVALUAR EL EFECTO DEL TIEMPO DE REACCIÓN**

Con el catalizador [Cu(salen)] se realizó una reacción utilizando una relación sustrato/metal de 0,62/1, se usó el montaje de la figura 13, la reacción se llevó a cabo por 12 horas y se tomaron muestras a 0, 3, 6 y 12 horas, el resto de parámetros de reacción se mantuvieron iguales a los de la sección 6.2

### **6.6 TEST CATALÍTICO PARA EVALUAR EL EFECTO DE LA DISMINUCIÓN DE LA TEMPERATURA**

Con el catalizador [Cu(salen)] se realizó una reacción utilizando una relación sustrato/metal de 0,62/1 y una temperatura de  $50^\circ\text{C}$ , se usó el montaje de la figura 13, se tomaron muestras cada hora, el resto de parámetros de la reacción se mantuvieron iguales a los de la sección 6.2.

### **6.7 TEST CATALÍTICO PARA EVALUAR EL EFECTO DEL SUSTRATO**

Con el catalizador [Cu(salen)] se realizaron 4 reacciones utilizando como sustrato 4 alcoholes diferentes, uno en cada reacción, se usaron el alcohol 4-clorobencílico 14,05mg (ACROS, 99%), 3-fenil-1-propanol 13,8 $\mu\text{L}$  (ACROS, 98%), 2-feniletanol 11,98 $\mu\text{L}$  (Merk), (R)-(+)-1-feniletanol 12,2 $\mu\text{L}$  (Merk), se utilizó el montaje de la figura 13, el resto de parámetros de la reacción se mantuvieron iguales a los de la sección 6.2.

## 6.8 ANÁLISIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS

El seguimiento de la reacción se realizó mediante un cromatógrafo de gases Shimadzu GC14A equipado con un integrador CR15A (figura 14), ubicado en el laboratorio de catálisis de la universidad del cauca, se usaron las siguientes condiciones de análisis: se realizaron tres curvas de calibración con patrones de alcohol bencílico (Merk, 99,5%), benzaldehído (Merk, 99,9%) y ácido benzoico (Merk, 99,9%) en un intervalo de concentración de 0.06, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 M. luego se monitoreo la reacción durante 6 horas, extrayendo cada 30 minutos 0.5 mL de la mezcla de reacción, la cual se analizó por GC bajo las siguientes condiciones:

Columna RTX-5 Apolar (Reste).  
Temperatura de inyector: 280°C.  
Temperatura de detector: 280°C.  
Volumen inyectado: 0.8 µL.  
Flujo de columna: 0.5 mL/ min  
Gas de arrastre: Nitrógeno grado 5.0  
Detector: FID

Los valores de conversión y selectividad para cada uno de los catalizadores se calcularon de la siguiente manera:

$$\% \text{ Conversión} = \left[ \frac{C_0 - C_1}{C_0} \right] X 100$$

Donde  $C_0$  es la concentración inicial de alcohol bencílico y  $C_1$  es la concentración de alcohol bencílico en un determinado tiempo.

$$\% \text{ Selectividad}_{\text{benzaldehído}} = \left[ \frac{C_2}{C_2 + C_3} \right] X 100$$

Donde  $C_2$  es la concentración del benzaldehído y  $C_3$  la concentración del ácido benzoico



**Figura 14. Cromatógrafo de Gases.**



Para las reacciones con los otros alcoholes se usó la misma metodología de análisis teniendo en cuenta los tiempos de retención para cada producto en particular.

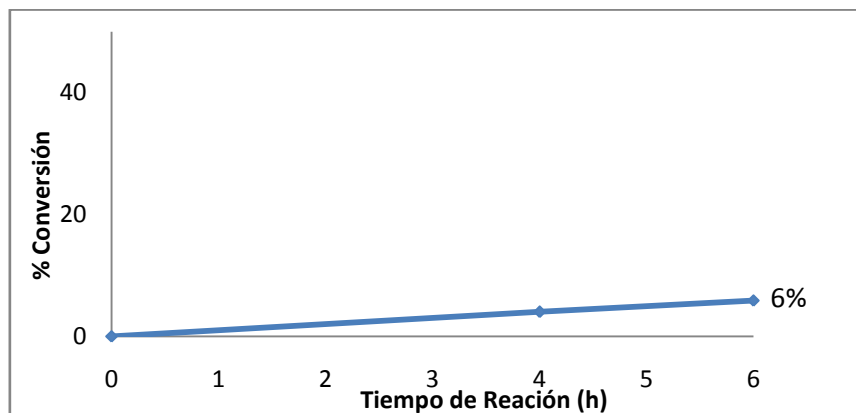
## **7. RESULTADOS**

### **7.1. OXIDACIÓN DEL ALCOHOL BENCÍLICO**

#### **7.1.1 Efecto de las condiciones de reacción**

Con el fin de determinar el efecto de las condiciones de reacción sobre la oxidación del alcohol bencílico y la influencia que tiene sobre la reacción la temperatura, el solvente y el flujo de oxígeno se realizó un blanco de la reacción sin catalizador. Los resultados de esta prueba arrojan que con las condiciones dadas se logra una oxidación de aproximadamente el 6%, como se muestra en la figura 15, este resultado indica que es posible determinar el efecto catalítico de los complejos bajo las condiciones de reacción.

**Figura 15. Conversión del alcohol bencílico en ausencia de catalizador.**

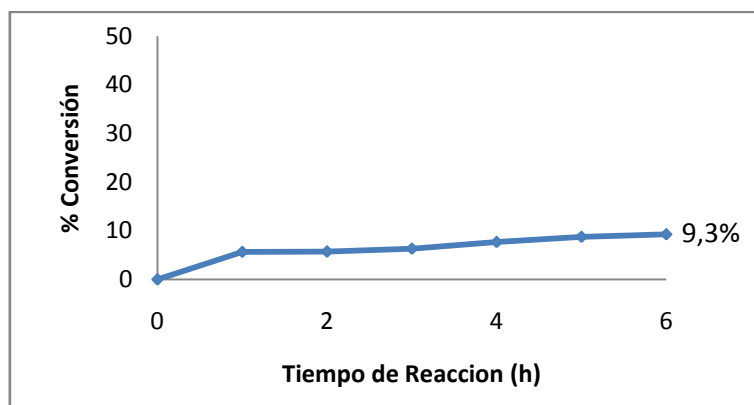


### 7.1.2 Catálisis heterogénea Vs. Catálisis homogénea

Con el fin de determinar que metales se podrían trabajar con forma de complejos se observaron reportes de resultados obtenidos con catalizadores heterogéneos a base de cobalto como el óxido de cobalto tipo espinel ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ), este óxido por si solo presentó actividad catalítica en la reacción de oxidación del alcohol bencílico, en tan solo 4 horas alcanzó una conversión de 48,7% usando  $\text{O}_2$  como agente oxidante [1].

Motivados por los resultados obtenidos en esta investigación se propuso iniciar la utilización de un catalizador homogéneo a base de Co para promover esta reacción, el complejo  $[\text{Co}(\text{salen})]$  se usó bajo las mismas condiciones que el catalizador heterogéneo, los resultados de dicha reacción se presentan en la figura 16.

**Figura 16. Reacción de oxidación del alcohol bencílico en presencia del complejo [Co(salen)].**



El porcentaje de conversión tras 6 horas de reacción fue de 9%, la selectividad fue del 100% durante las 6 horas. En el proceso de unión y activación de la molécula de di-oxígeno por un complejo Co(salen) se da la inclusión de la molécula en uno de los dos lugares axiales del complejo, para estabilizar el complejo y formar un complejo octaédrico se usa una base que ocupe el lugar axial restante, en la gran mayoría de los casos se usa piridina como base axial, en todos los casos este proceso es necesario para ligar exitosamente la molécula de di-oxígeno, la posición axial que ocupa la base se muestra en la figura 17.

**Figura 17. Complejo cuadrado plano con una base (piridina) como ligando en la posición axial.**

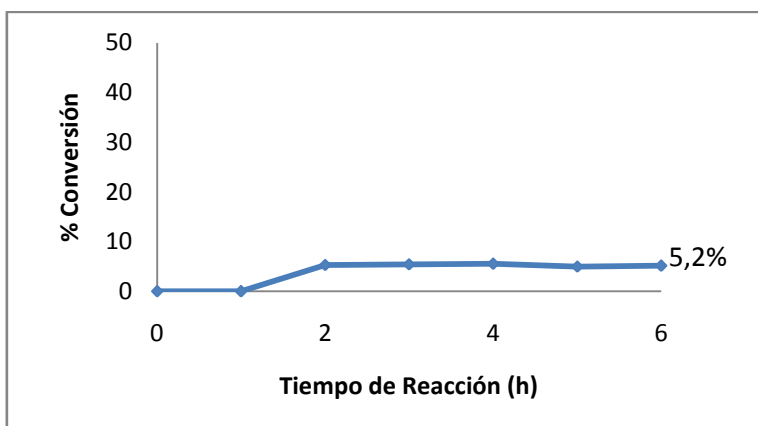
Con el fin de conocer si un cambio de ligando podría mejorar el desempeño del catalizador se realizó la reacción con el complejo denominado [Co(PCN)(Cl)<sub>2</sub>], la figura 18 muestra las diferencias en el ligando de los dos complejos.

**Figura 18. Estructuras de los complejos de cobalto usados para estudiar el efecto del ligando.**

## **7.2. EFECTO DEL LIGANDO**

El porcentaje de conversión para la reacción con este catalizador (figura 19) es similar al obtenido con el blanco. A diferencia del complejo [Co(salen)], el complejo [Co(PCN)(Cl)<sub>2</sub>] es un complejo hexa-coordinado con una estructura octaédrica y su esfera de coordinación saturada, en donde el proceso de activación de la molécula de oxígeno comienza con la inclusión en la esfera de coordinación del complejo de la molécula de oxígeno. En el caso del complejo [Co(salen)(Cl)<sub>2</sub>] todos los grupos donadores con nitrógenos neutros que favorecen la geometría octaédrica del complejo, necesariamente tendría que darse el desplazamiento de al menos un átomo de cloro de la esfera de coordinación, la presencia de átomos de oxígeno en el ligando salen favorece la estructura cuadrada plana que es activa en la reacción de oxidación. Esto podría explicar el desempeño del complejo [Co(PCN)(Cl)<sub>2</sub>] en la reacción de oxidación, los resultados del test catalítico para este complejo se muestran en la figura 19.

**Figura 19. Reacción de oxidación del alcohol bencílico en presencia del complejo [Co(PCN)(Cl)<sub>2</sub>].**

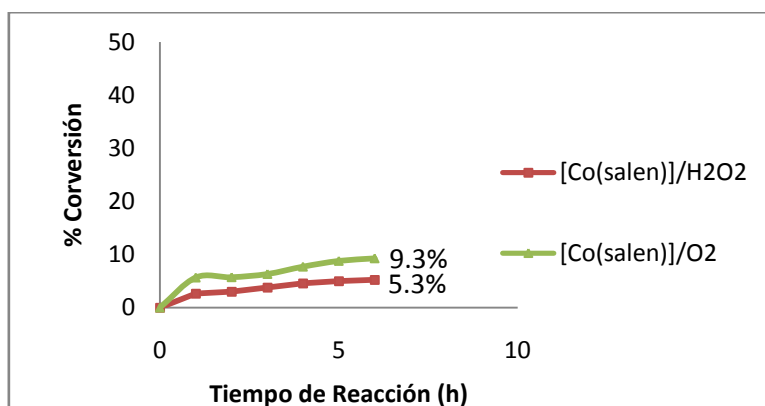


La inactividad del complejo, que presento un porcentaje de conversión menor que el del blanco de reacción es prueba de que no se dio la adición a la esfera de coordinación del complejo ni la activación de la molécula de oxígeno.

### 7.3. EFECTO DEL AGENTE OXIDANTE

Al no observarse un efecto positivo en la actividad catalítica con el cambio de ligando se investigó el efecto de la utilización de otro agente oxidante y se realizó la reacción con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, los resultados de esta reacción comparada con los de la reacción con O<sub>2</sub> se presentan en la figura 20.

**Figura 20. Reacciones de oxidación en presencia de [Co(salen)] y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> como oxidantes.**



No se observó un efecto positivo con la sustitución del agente oxidante, el porcentaje de conversión fue menor que el obtenido con oxígeno. Repo *et al* [30] reporta la oxidación de alcohol bencílico usando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, en este trabajo el

mecanismo propuesto incluye la formación de una especie M-O-O-H, aunque esta oxidación se realiza en medio acuoso se podría pensar también en la formación de esta especie en otros medios y en este caso la formación de la especie Co-O-O-H, la formación de la especie activa Co-O<sup>-</sup> requiere la presencia de un medio donador y aceptor de protones para facilitar el paso de la adición del sustrato al ion metálico, lo que limitaría la acción del complejo solo a la formación de especies con el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> que no participan en la reacción, las rutas catalíticas propuestas para el O<sub>2</sub> por lo general no implican la acción directa del solvente en la unión del oxígeno o del sustrato al ion metálico, esto lo corrobora la literatura limitada disponible en la que se reporten oxidaciones utilizando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en medios diferentes al acuoso, la figura 4.7 presenta el mecanismo propuesto por Repo *et al* [30] para la oxidación de alcoholes en medio acuoso usando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

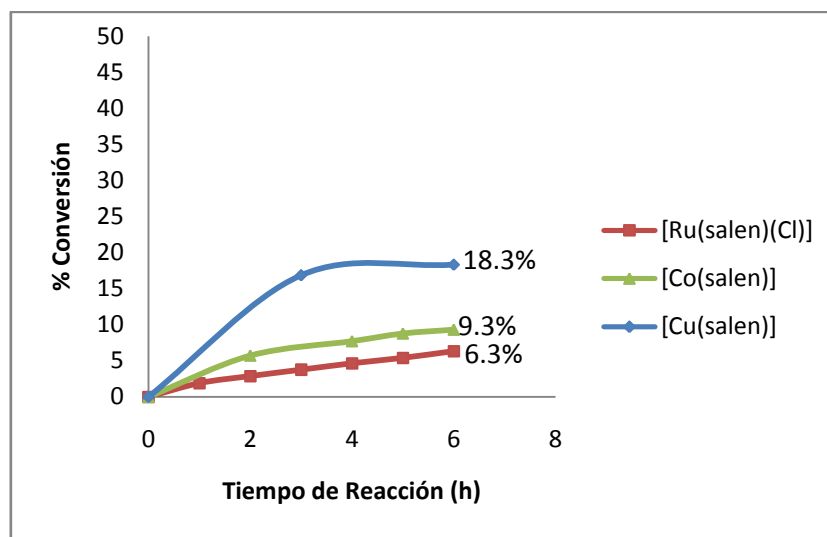
**Figura 21.** Mecanismo de oxidación propuesto para la oxidación de alcohol bencílico con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como agente oxidante [30].

En vista de los anteriores resultados se decidió estudiar el efecto del metal en la reacción.

#### **7.4. CATÁLISIS HOMOGÉNEA: EFECTO DEL METAL: Cu, Co Y Ru**

Se realizaron reacciones de oxidación bajo las condiciones establecidas en presencia de los complejos [Cu(salen)] y [Ru(salen)(Cl)] y se compararon los resultados con los obtenidos con la reacción en presencia del complejo [Co(salen)], los resultados de estas reacciones se condensan en la figura 22.

**Figura 22. Resultados de la oxidación del alcohol bencílico en presencia de los complejos [Cu(salen)] y [Ru(salen)(Cl)].**



Los resultados obtenidos con el catalizador [Cu(salen)] son muy superiores a los obtenidos con los demás catalizadores, el desempeño del catalizador [Ru(salen)(Cl)] es casi nulo si se tiene en cuenta el efecto debido a las condiciones propias de la reacción, una de las diferencias entre este complejo y los otros dos radica en el estado de oxidación (III) y la presencia de un ion  $\text{Cl}^-$  para estabilizar las cargas del complejo, este ligando Cl es un ligando electro-atrayente que dificultaría la adición de la molécula de  $\text{O}_2$  al complejo, también presenta impedimento estérico para la aproximación del sustrato al complejo, a esto se suma que la especie  $\text{Ru}^{4+}=\text{O}$  no es considerablemente activa [5, 18, 20], un factor adicional es que entre los 3 complejos con ligandos tipo salen estudiados este complejo presentó la menor solubilidad en el medio de reacción.

El comportamiento de los complejos [Cu(salen)] y [Co(salen)] se presume muy similar, en ambos casos la especie responsable de la oxidación se cree es la especie  $\text{M}^{n+1}=\text{O}$  [33], ambos metales tienen un estado de oxidación de 2+ y las especies formadas serían respectivamente  $\text{Co}^{3+}=\text{O}$  y  $\text{Cu}^{3+}=\text{O}$ , para el Co el estado de oxidación 3+ es uno de sus estados de oxidación estables, en este caso la estabilidad significaría una menor actividad catalítica, mientras que el estado de oxidación 3+ es un estado de oxidación inestable en el caso del Cu, por esta razón se podría explicar la mayor actividad del complejo de Cobre, este razonamiento está basado en un mecanismo que involucra la formación de las especies M-O-O, luego con la intervención de un segundo ion metálico la formación de un complejo

bi metálico M-O-O-M transitorio y por último la formación de complejos M=O con actividad oxidante [33].

Basándose en los resultados anteriores se continuó el estudio con el complejo de Cobre.

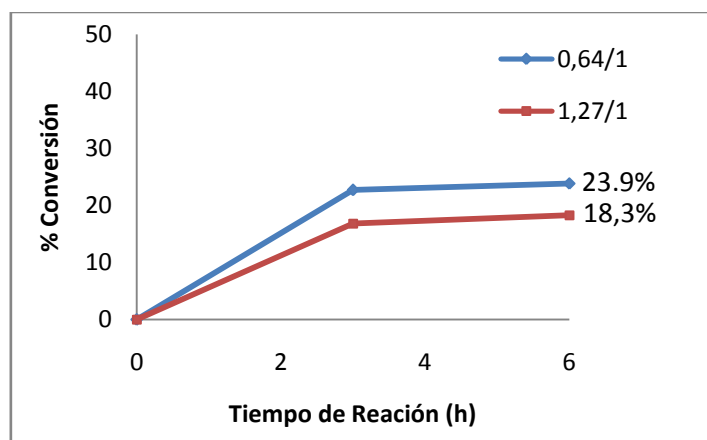
## 7.5. OXIDACIÓN CON [Cu(salen)]

Luego de encontrar el complejo que se desempeñó mejor como catalizador y el mejor agente oxidante se hicieron variaciones en las condiciones de reacción para conocer el comportamiento del sistema frente a los cambios realizados.

### 7.5.1 Efecto de la relación sustrato:metal

Con el fin de estudiar el efecto que podría tener la relación sustrato:metal se realizó una reacción con una relación 0,64/1 para compararla con la reacción 1,27/1 de las reacciones anteriores. Los resultados de esta prueba se presentan en la figura 23.

**Figura 23. Efecto de la relación sustrato/metal para la reacción de oxidación de alcohol bencílico en presencia de [Cu(salen)].**



Al disminuir la relación sustrato/metal se observó un aumento en el porcentaje de conversión en la reacción, contrario a lo reportado por T Repo *et al*, donde realizan un experimento similar y obtienen que una disminución de la concentración del catalizador con respecto al sustrato lleva a una mayor conversión en el mismo tiempo, los autores atribuyen esto a que se da una mejor coordinación del sustrato al metal, los datos presentados en la figura 23 presentan un comportamiento contrario a lo reportado por estos autores, en este caso una disminución de la concentración de sustrato con respecto al metal resultó en un aumento de la

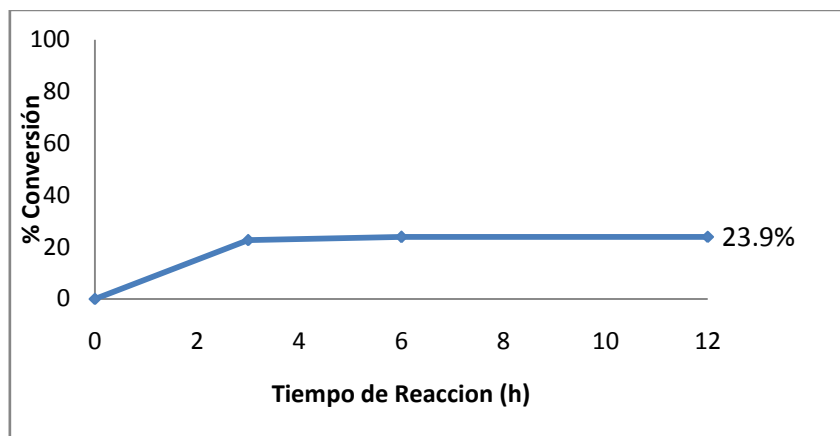


conversión, esto podría explicarse dado que si la actividad del catalizador es la misma durante las dos reacciones el TON debe mantenerse invariable, al final se convierten el mismo número de moles de sustrato por cada mol de metal y si se compara esto con la concentración inicial de sustrato en ambos casos en el caso de la concentración disminuida a la mitad el resultado debería ser un doble, esto no se evidencia en los datos obtenidos, un razón para esto puede ser que al disminuir a la mitad la concentración de sustrato se disminuye también la posibilidad de que se den colisiones entre el sustrato y el complejo lo que trae como consecuencia una disminución en la conversión del sustrato.

### 7.5.2 Efecto del tiempo

Con el fin de determinar si el dejar más tiempo en contacto el complejo y el sustrato podría aumentar el porcentaje de conversión se llevó a cabo una reacción a 12 horas. En las reacciones realizadas hasta el momento se puede ver un patrón no lineal en la evolución de la reacción lo que motivo al estudio del comportamiento del sistema con el tiempo manteniendo invariables las demás condiciones, los resultados de esta reacción se presentan en la figura 24.

**Figura 24. Efecto del tiempo de reacción en la reacción de oxidación del alcohol bencílico.**



Se observó que durante las primeras 3 horas de reacción en donde se da la mayor evolución de la conversión, luego de este tiempo, entre 3 y 6 horas el aumento es muy lento y finalmente la evolución permanece constante entre 6 y 12 horas. Teniendo en cuenta que las condiciones de reacción se mantuvieron invariables durante toda la reacción se atribuye este efecto únicamente a cambios en la estructura del complejo con el tiempo. Una disminución en la capacidad del complejo para oxidar el sustrato indica que se está agotando la especie encargada

de la reacción, un mecanismo propuesto para esta reacción involucra especies Cu (II) y Cu (I), siendo la primera la encargada de la oxidación para re oxidar la especie Cu (I) se usan diferentes agentes como por ejemplo el TEMPO, de ser este el caso se estaría agotando el Cu (II) en forma de Cu (I) y no tendría la posibilidad de re oxidarse para regresar al ciclo catalítico, esto pasaría entre la primera y la sexta hora, luego de este tiempo existe mucho más Cu (I) que Cu (II) y el porcentaje de conversión se mantiene estable.

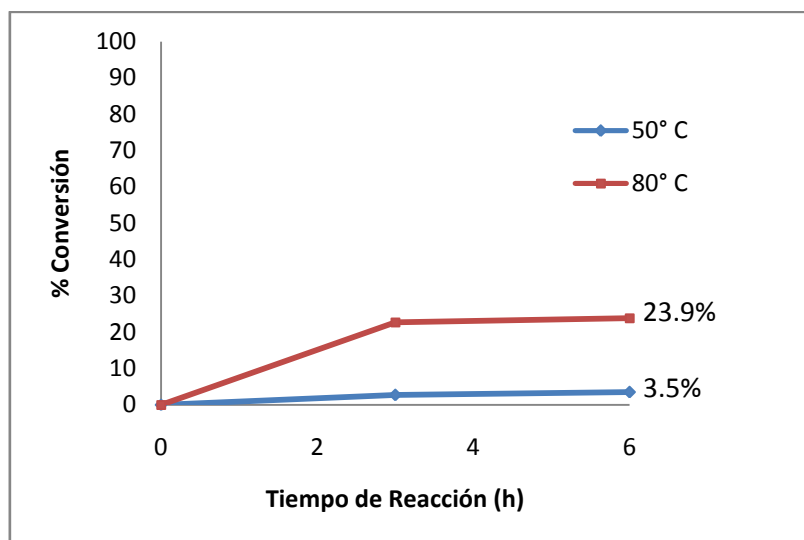
**Figura 25. Mecanismo de reacción para la oxidación de alcoholes con un complejo de Cu (II).**

Aunque el mecanismo no representa fielmente la reacción con ligandos salen el comportamiento del metal si es el mismo, el paso a un estado de oxidación más estable e inactivo y la imposibilidad de oxidarse o reducirse nuevamente limitan la continuación de la reacción.

### 7.5.3 Efecto de la disminución de la temperatura

Con el fin de estudiar el efecto que la disminución en la temperatura de reacción podría tener en el sistema [Cu(salen)] de reacción se hizo una reacción a 50° C conservando invariables las demás condiciones de reacción. Los resultados de esta reacción comparados con la reacción con [Cu(salen)] a 80° C se presentan en la figura 26.

**Figura 26. Reacción de oxidación del alcohol bencílico a 50° C en presencia de [Cu(salen)].**



Se observa una considerable disminución en el porcentaje de conversión, esto no solo indicaría que no hay actividad catalítica del complejo a esta temperatura sino también que el oxígeno que se disuelve en el medio de reacción no está reaccionando con el sustrato, una reacción que podría estar consumiendo oxígeno es la dimerización del complejo [Cu(salen)] a través de puentes oxo entre complejos, hay reportes de estos complejos como agentes oxidantes estequiométricos pero en este caso no tienen ninguna actividad, estos complejos son estables a bajas temperaturas, menores a 80° C lo que podría explicar su formación en el medio y bajo las condiciones de reacción [23], los efectos de la solubilidad con el aumento en la temperatura son favorables para el complejo, se observó una mayor solubilidad con las reacción a 80° C que con la reacción a 50° C algo similar se esperaría para el agente oxidante que es apolar y contrario a lo que se espera en el caso del agua es más soluble a una mayor temperatura, con seguridad la menor solubilidad del complejo a más baja temperatura tiene influencia en la disminución del porcentaje de conversión mientras este está por encima de la conversión debida a las condiciones de reacción, por debajo de este porcentaje la mejor explicación sería la formación de los complejos bi metálicos.

#### 7.5.4 Efecto del sustrato.

Con el fin de estudiar el efecto que un cambio en el sustrato podría tener en el desempeño del catalizador se realizaron reacciones con diferentes alcoholes, los resultados de dichas pruebas se presentan en la tabla 7.

Como se puede ver en los datos el alcohol que presenta la conversión más alta es el alcohol bencílico, la cercanía del grupo aromático rico en electrones lo hace más susceptible a la oxidación, si lo comparamos con el alcohol *p*-Cloro bencílico este último tiene un grupo electro atrayente en posición para lo que resta densidad de carga al anillo aromático y hace que este alcohol sea más impedido que el bencílico frente a la reacción de oxidación, esto es consecuente con lo que se reporta en los datos aunque la disminución en el porcentaje de oxidación es extremadamente elevada, igual a la del (R)-(+)-1-feniletanol que es un alcohol secundario y por ende está mucho más impedido que un alcohol bencílico en la reacción, sin embargo la proximidad del anillo en este caso activa el alcohol secundario dándole una reactividad propia de los alcoholes bencílicos, esto puede explicar que este alcohol secundario presente un porcentaje de conversión incluso mayor que los alcoholes primarios también estudiados. Los datos en los casos del 2-feniletanol y el 3-fenil-1-etanol no son consecuentes con lo que se esperaría, dado que el 3-fenil-1-etanol tiene el anillo más alejado del grupo hidroxilo se esperaría que tuviese un menor porcentaje de conversión que el 2-feniletanol, en este caso ninguno de estos dos es un alcohol bencílico, son alcoholes primarios y como tales son mucho menos susceptibles a la oxidación, lo cual se evidencia en los datos reportados, una forma de explicar este fenómeno es a través de los impedimentos estéricos que grupos fenilo con una alta densidad electrónica presentan unos con respecto a otros, en este caso los anillos aromáticos presentes en los alcoholes 2-feniletanol y 3-fenil-1-etanol y en el ligando salen del complejo, debido a la menor longitud de la cadena en el 2-feniletanol el anillo aromático en el alcohol debería acercarse más al anillo aromático en el ligando, lo que presenta un mayor impedimento si se compara con el mismo proceso con el alcohol 3-fenil-1-etanol.

**Tabla 7. Porcentajes de conversión para diferentes alcoholes comparados con el alcohol modelo (alcohol bencílico).**

Sustrato	% Conversión
	23,9%
	3.12%
	3%
	1,3%
	1,9%

## 8. CONCLUSIONES

Con base en la información derivada de los test catalíticos realizados, con el complejo [Co(salen)] se puede concluir que el complejo si presenta actividad catalítica en la reacción de oxidación del alcohol bencílico, también se puede concluir que el mejor agente oxidante bajo las condiciones en las que se realizó la reacción es oxígeno molecular. Se puede concluir que bajo las condiciones a las que se realizó la reacción se puede llevar a cabo la oxidación de alcohol bencílico utilizando el complejo [Co(salen)] hasta un rendimiento de 9,3% en 6 horas de reacción y con una selectividad del 100% hacia benzaldehído, el complejo [Co(PCN)(Cl)] no presento actividad mayor que la actividad del blanco y se puede considerar inactivo en la reacción.

De los test catalíticos realizados para conocer el efecto del ion metálico se puede concluir que el complejo [Cu(salen)] presenta mayor actividad catalítica en la reacción de oxidación del alcohol bencílico bajo las condiciones de reacción que sus análogos de Cobalto y Rutenio.

De los test catalíticos desarrollados para optimizar el desempeño del complejo [Cu(salen)] se puede concluir que:

- Una disminución en la concentración del sustrato favorece el rendimiento de la reacción si no está presente una trampa de radicales (TEMPO).
- Bajo estas condiciones de reacción el complejo pierde su actividad catalítica tras 6 horas de reacción, la presencia de un agente que re oxide el ion Cu (I) a Cu (II) prolongaría el tiempo de actividad del catalizador.
- Un aumento de la temperatura tiene acción directa sobre el desempeño del complejo como catalizador, la temperatura optima de reacción para este complejo estos sobres 80° C.
- El complejo [Cu(salen)] presenta mayor actividad en la oxidación del alcohol bencílico que en la oxidación de los demás sustratos estudiados (de acuerdo a lo que se esperaba).
- Es posible llevar a cabo utilizando el complejo [Cu(salen)] como catalizador la oxidación del alcohol bencílico con un porcentaje de conversión de 23,9%, manteniendo un 100% de selectividad hacia el benzaldehído.

## 9. BIBLIOGRAFÍA

- [1] M. Cordoba, ÓXIDO DE COBALTO SOPORTADO EN DIFERENTES TIPOS DE CARBÓN ACTIVADO (Co/CA) COMO CATALIZADOR EN LA OXIDACIÓN DE ALCOHOL BENCÍLICO Departamento de Química, Químico, Universidad del Cauca, Popayán, 2012.
- [2] J.U. Ahmad, P.J. Figiel, M.T. Räsänen, M. Leskelä y T. Repo, *Applied Catalysis A: General*, 371 (2009) 17.
- [3] D. Ramakrishna y B.R. Bhat, *Inorganic Chemistry Communications*, 14 (2011) 690.
- [4] K. Kervinen, P. Lahtinen, T. Repo, M. Svahn y M. Leskelä, *Catalysis Today*, 75 (2002) 183.
- [5] M. Muthu Tamizh, K. Mereiter, K. Kirchner y R. Karvembu, *Journal of Organometallic Chemistry*, 700 (2012) 194.
- [6] S. Pathan y A. Patel, *Chemical Engineering Journal*, 243 (2014) 183.
- [7] S. Shimazu, T. Uehara, A. Asami, T. Hara y N. Ichikuni, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 282 (2008) 28.
- [8] C.P. Vinod, Wilson, K. Lee, A.F. , *J. Chem. Technol. Biotechnol*, 86 (2011) 161.
- [9] J. L. C. Wade, *Química Orgánica*, 5 ed., Pearson Edición, S.A., Madrid, 2004, p. 447.
- [10] R.A. Fernandes y P. Kumar, *Tetrahedron Letters*, 44 (2003) 1275.
- [11] C.M.A. Parlett, L.J. Durndell, K. Wilson, D.W. Bruce, N.S. Hondow y A.F. Lee, *Catalysis Communications*, 44 (2014) 40.
- [12] Z.-q. Lei y R.-r. Wang, *Catalysis Communications*, 9 (2008) 740.
- [13] N. Gunasekaran y R. Karvembu, *Inorganic Chemistry Communications*, 13 (2010) 952.
- [14] B. Cornils y W.A. Herrmann, *Journal of Catalysis*, 216 (2003) 23.
- [15] in P.W.N.M.v.L. J.A. Moulijn y R.A.v. Santen (Editors), *Studies in Surface Science y Catalysis*, Vol. Volume 79, Elsevier, 1993, p. 199.
- [16] A. Cybulski, J.A. Moulijn, M.M. Sharma y R.A. Sheldon, in A. Cybulski, J.A. Moulijn, M.M. Sharma y R.A. Sheldon (Editors), *Fine Chemicals Manufacture*, Elsevier Science B.V., Amsterdam, 2001, p. 59.
- [17] S. Kannan y R. Ramesh, *Polyhedron*, 25 (2006) 3095.
- [18] A. Miyata, M. Murakami, R. Irie y T. Katsuki, *Tetrahedron Letters*, 42 (2001) 7067.
- [19] M.J. Schultz y M.S. Sigman, *Tetrahedron*, 62 (2006) 8227.
- [20] A.K. Pramanik y T.K. Mondal, *Inorganica Chimica Acta*, 411 (2014) 106.
- [21] T.R.J. Achard, W. Clegg, R.W. Harrington y M. North, *Tetrahedron*, 68 (2012) 133.
- [22] K. Kervinen, H. Korpi, M. Leskelä y T. Repo, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 203 (2003) 9.
- [23] P. Lahtinen, *Oxidation of Alcohols by Dioxygen Catalysed with Transition Metal Complexes*, Departamento de Química Vol. Ph. D. en Ciencias Químicas, Universidad de Helsinki, Helsinki, 2005, p. 50.
- [24] H. Mizoguchi, T. Uchida, K. Ishida y T. Katsuki, *Tetrahedron Letters*, 50 (2009) 3432.
- [25] S.-S. Wang, J. Zhang, C.-L. Zhou, G. Vo-Thanh and Y. Liu, *Catalysis Communications*, 28 (2012) 152.
- [26] R. Bakac, *Advances in Inorganic Chemistry*, Vol. Volume 55, Academic Press, 2004, p. 1.
- [27] R. Li, H. Kobayashi, X. Yan y J. Fan, *Catalysis Today*.
- [28] S. Alavi, H. Hosseini-Monfared y M. Siczek, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 377 (2013) 16.

- [29] R. Tan, C. Liu, N. Feng, J. Xiao, W. Zheng, A. Zheng y D. Yin, *Microporous and Mesoporous Materials*, 158 (2012) 77.
- [30] J.U. Ahmad, M.T. Räsänen, M. Leskelä y T. Repo, *Applied Catalysis A: General*, 411–412 (2012) 180.
- [31] M. Araghi, A. Ghorbani y F.E. Yeganeh, *Comptes Rendus Chimie*, 16 (2013) 109.
- [32] Z.W. Yang, Q.X. Kang, F. Quan y Z.Q. Lei, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 261 (2007) 190.
- [33] F. Ungváry, *Coordination Chemistry Reviews*, 141 (1995) 371.



## ANEXO A

### 1. Datos de Seguimiento de las reacciones por cromatografía de gases de alguna reacciones relevantes

**Tabla 1. Datos de cromatografía para las oxidaciones de alcohol bencílico en presencia de [Cu(salen)], [Co(salen)] y [Ru(salen)(Cl)] con O<sub>2</sub> como agente oxidante (figura 22)**

T /hrs	Aéreas de pico			Porcentajes	
	Alcohol bencílico	benzaldehído	acido benzoico	conversión	selectividad
Reacción en presencia de [Ru(salen)(Cl)]					
0	3399	0	0	0	0
1	8626	167	0	1,89923803	100
2	12219	362	0	2,877354741	100
3	20138	783	0	3,742650925	100
4	28937	1409	0	4,643116061	100
5	23402	1337	0	5,404422167	100
6	27227	1845	0	6,346312603	100
Reacción en presencia de [Co(salen)]					
0	18718	0	0	0	0
1	2309	139	0	5,678104575	100
2	10479	635	0	5,713514486	100
3	8176	553	0	6,335204491	100
4	14040	1175	0	7,722642129	100
5	17428	1676	0	8,773031826	100
6	25303	2596	0	9,304993011	100
Reacción en presencia de [Cu(salen)]					
0	8867	0	0	0	0
3	13382	2711	0	16,84583359	100
6	11887	2666	0	18,31924689	100

**Tabla 2. Datos de cromatografía para la oxidación de alcohol bencílico con el sistema [Co(salen)]/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (figura 20)**

T /hrs	Áreas de pico			Porcentajes	
	Alcohol bencílico	benzaldehído	acido benzoico	conversión	selectividad
	Reacción en presencia de [Co(salen)]/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>				
0	6486	0	0	0	0
1	3765	0	0	0	100
2	7405	201	0	2,642650539	100
3	7975	248	0	3,015930925	100
4	8340	327	0	3,77293181	100
5	7054	337	0	4,559599513	100
6	6097	339	0	5,267246737	100

**Tabla 3. Datos de cromatografía para la oxidación de alcohol bencílico en una relación sustrato/metal 0,64/1 y 1,27/1, [Cu(salen)] 12 hrs (figura 23).**

T /hrs	Áreas de pico			Porcentajes	
	Alcohol bencílico	benzaldehído	acido benzoico	conversión	selectividad
	Reacción en presencia de [Cu(salen)] 0,64/1				
0	5271	0	0	0	0
3	5885	1730	0	22,71831911	100
6	8226	2578	0	23,86153277	100
12	9490	2987	0	23,94004969	100
	Reacción en presencia de [Cu(salen)] 1,27/1				
0	8867	0	0	0	100
3	13382	2711	0	16,84583359	100
6	11887	2666	0	18,31924689	100
12	14724	3469	0	19,06777332	100

**Tabla 4. Datos de cromatografía para la oxidación de alcohol bencílico en presencia de [Co(PCN)(Cl)<sub>2</sub>] (figura 19)**

T /hrs	Aéreas de pico			Porcentajes	
	Alcohol bencílico	benzaldehído	acido benzoico	conversión	selectividad
Reacción en presencia de [Co(PCN)(Cl) <sub>2</sub> ]					
0	2848	0	0	0	0
1	1693	0	0	0	0
2	2261	127	0	5,318257956	100
3	2835	164	0	5,468489496	100
4	3408	200	0	5,543237251	100
5	4321	228	0	5,012090569	-
6	5099	278	0	5,170169239	-

**Tabla 5. Datos de cromatografía para la oxidación del alcohol bencílico en presencia de [Cu(salen)] a un temperatura de 50 °C (figura 26)**

T /hrs	Aéreas de pico			Porcentajes	
	Alcohol bencílico	benzaldehído	acido benzoico	conversión	selectividad
Reacción en presencia de [Cu(salen)] 50 °C					
0	7981	0	0	0	0
1	8576	160	0	1,831501832	100
2	10548	262	0	2,423681776	100
3	11730	320	0	2,65560166	100
4	9310	258	0	2,696488294	100
5	9359	289	0	2,995439469	100
6	10352	372	0	3,468854905	100

**Tabla 5. Datos de cromatografía para la oxidación del alcohol *p*-cloro bencílico en presencia del complejo [Cu(salen)] y O<sub>2</sub> como agente oxidante**

T /hrs	Áreas de pico			Porcentajes	
	Alcohol <i>p</i> -cloro bencílico	<i>p</i> -cloro benzaldehído	acido <i>p</i> -cloro benzoico	conversión	selectividad
Reacción en presencia de [Cu(salen)] 50 °C					
0	5346	0	0	0	0
1	8488	278	0	3,171343828	-
2	4547	152	0	3,234730794	-
3	8437	284	0	3,256507281	-
4	12108	392	0	3,136	-
5	9630	313	0	3,147943277	-
6	9546	308	0	3,12563426	-