

UNIVERSIDAD DE CHILE
Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas
Departamento de Química Inorgánica y Analítica

HIDROGENACIÓN DE IMINAS CATALIZADA POR COMPUESTOS DE RUTENIO (II) CON LIGANDOS FÓSFORO NITRÓGENO

Tesis para optar al Título de Químico

MEMORISTA: BRAULIO SEBASTIAN ARANDA ZAPATA

Director de memoria: Dr. PEDRO AGUIRRE A.

Profesor Patrocinante: Dr. SANTIAGO ZOLEZZI C.

Comisión Evaluadora: Dr. SERGIO MOYA D., Dra. ANA ATRIA S.

Santiago – Chile

2011

- "Ahí va... Uno de los prototipos de Dios. Una especie de poderoso mutante que nunca se considero para la producción en masa. Muy extraño para vivir, y muy raro para morir".

Raoul Duke, *Fear and Loathing in Las Vegas*.

Agradecimientos personales

Aunque suene como un cliché barato quiero partir agradeciendo a mi familia. Papá, mamá, mi hermana Bárbara, mi Tata y mi Mami Chani, mis tías Ana, Hilda, Licha y Rosi, y mis muchos primos y primas por haber creído en mí, confiar cuando les decía que “estaba estudiando” (lo cual era cierto), ayudarme en todo lo que pudieron y en general estar ahí.

También quiero agradecer a mi director de tesis, Dr. Pedro Aguirre, por ser un gran profesor guía, un muy buen amigo y más que nada apoyarme y ayudarme en este tiempo y además “fomentarme” las ganas de ingresar al programa de Doctorado en Química (más que fomento, fue una obligación). A mi profesor patrocinante Dr. Santiago Zolezzi. El profesor Zolezzi, además de estar en mi comisión, fue un gran apoyo en todo el tiempo que he estado en el Laboratorio 407, acompañando, en las ayudantías y como jefe cuando iba de examinador PSU.

A la comisión de revisión de esta tesis, prof. Ana María Atria y mención aparte para el Dr. Sergio Moya, por tenerme en consideración al incluirme en el proyecto FONDECYT N° 1085135 y ayudarme en el financiamiento.

Agradezco también al Laboratorio 407, en donde he trabajado por casi tres años: Pamelita (que a pesar de estar un poco loquita la voy a echar mucho de menos cuando se vaya, una gran amiga y me ayudó en mis catálisis), Patito (otro gran amigo, desde mucho antes de llegar a este laboratorio, también de mucha ayuda en mi trabajo y en mis estudios también), Dra. Kareen Brown, Johanita (que a pesar de venir por poco tiempo también me ayudó en mis catálisis y síntesis y también por su amistad). A la gente del Laboratorio de Catálisis de la USACH donde también trabajé: Camilita (¡muchas gracias por la compañía y la ayuda!), Gabriel y Matías (el parcito).

A mis grandes amigos de la U: al Daniel y la Andreíta, que los echo mucho de menos. Gonzalo, Mirincha, Caro (membrillo, aunque sé que no te gusta que te digan así) y Nico Sarabia. Un gran apoyo desde que comencé este camino que no termina aún.

A la Chela, por ser mi hermanita, mi mejor amiga todos estos años, no dejarme de lado, apoyarme siempre y tenerme fe. Ojalá que te vaya bien en todo lo que quieras hacer y ahí estaré cuando necesites ayuda.

A la gente que he ido conociendo en estos años en la U: Paul (por ayudarme a pasar las químicas orgánicas), Silvanita (ahora compañera del doctorado), Niko Luis, Fabián, Kenna, Cata, Kala Flores, Yanara, Esponja, Naty, Ayling, mis compañeros de doctorado: Christopher (Don Sata) y Claudio (el dúo satánico), Marce, Vale, Romi, Pablito. Como me dijo la Naty una vez, ellos han sabido ver a la persona que soy en realidad y me han brindado su amistad en estos años.

A mis kammeraden: Camisita, Tavo, Eriktaldo, Seba (parrilla), Wyllyam, Kardosito, Riversaiko, Androide, Negro, Carlos, Strellok y Quijote, por seguir la ideología y molestar a tanto tonto grave mientras tomábamos en el Lily Marleen.

Y agradecer a mi sobrina Valentina, por aparecer justo en el momento preciso, darnos tanto cariño y alegría en nuestra familia con tus mañas y ocurrencias.

Publicaciones

- C. Zuñiga, S.A. Moya, M. Fuentealba, B. Aranda, P. Aguirre, *Catalytic hydrogenation of N-benzylideneaniline using a new complex of Ruthenium (II) derived from 2-ferrocenyl-1,8-naphthyridine*. Inorg. Chem. Comm., **2011**, 14, 964-967.

Asistencias a congresos

- G. Abarca, B. Aranda, M. Vidal, S.A. Moya, S. Zolezzi, P. Aguirre. *Una nueva generación de catalizadores de paladio (II) con ligandos fósforo-nitrógeno para la reacción de hidroesterificación de olefinas*. XXVIII Jornadas Chilenas de Química. Chillán, Chile, 3-6 noviembre 2009.
- M. Vidal, B. Aranda, G. Abarca, R. Sartori, S.A. Moya, P. Aguirre, J. C. Bayón. *Catalizadores de rutenio (II) con ligandos fósforo-nitrógeno hemilábiles. Aplicación en procesos de hidrogenación de cetonas e iminas*. XXVIII Jornadas Chilenas de Química. Chillán, Chile, 3-6 noviembre 2009.
- S.A. Moya, M. Vidal, R. Sartori, B. Aranda, G. Abarca, P. Aguirre, J.C. Bayón. *Ruthenium (II) compounds with hemilabile phosphorous-nitrogen ligands used as catalyst in hydrogenation of imines*. 24th International Conference on Organometallic Chemistry. Taipei, Taiwan. 18-23 julio 2010
- P. Aguirre, B. Aranda, G. Abarca, S.A. Moya, M. Vidal, J.C. Bayón. *Catalizadores de rutenio (II) conteniendo ligandos fósforo-nitrógeno y su actividad catalítica en procesos de hidrogenación de cetonas e iminas*. XXII Congreso Iberoamericano de Catálisis. Viña del Mar, Chile, 5-10 septiembre 2010.
- P. Aguirre, B. Aranda, S.A. Moya, M. Vidal, R. Sartori, J.C. Bayón. *Catalizadores de rutenio (II) conteniendo ligandos fósforo-nitrógeno y fosfinas y*

su actividad catalítica en procesos de hidrogenación de iminas. XII Encuentro de Química Inorgánica. Temuco, Chile. 11-14 de Enero 2011.

- C. Zúñiga, S.A. Moya, C. Negrete-Vergara, M. Vidal, G.Abarca, B. Aranda, P. Aguirre. *Hydrogenation of n-benzylideneaniline by a new ruthenium (II) complex derivated from 2-ferrocenyl-1,8-naphthyridine. 22nd North American Catalysis Society Meeting. Detroit, MI, USA. 5-11 Junio, 2011.*
- P. Aguirre, B. Aranda, S. Zolezzi, P. Loyola, S.A. Moya. *Catalizadores de rutenio (II) conteniendo ligandos fósforo-nitrógeno y su actividad catalítica en procesos de hidrogenación de iminas. III Simposio Latinoamericano de Química de Coordinación y Organometálica. La Serena, Chile. 26-29 de Julio 2011.*

Indice

1. Introducción.	1
1.1. Hidrogenación catalítica de cetonas e iminas.	2
2. Hipótesis.	9
3. Objetivos.	9
4. Método experimental.	10
4.1. Materiales y métodos.	10
4.2. Síntesis de ligandos.	11
4.2.1. Síntesis de 2-[(difenilfosfino)metil]piridina ($\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{py}$).	11
4.2.2. Síntesis de 8-(difenilfosfino)quinolina (Ph_2Pqn).	12
4.2.3. Síntesis de 2-amino-N-(difenilfosfina)piridina (Ph_2PNHpy).	12
4.3. Síntesis de complejos.	13
4.4. Cristalografía de rayos X.	14
4.5. Transferencia de hidrógeno.	14
4.5.1. Hidrogenación catalítica de cetonas.	14
4.5.2. Reducción catalítica de iminas.	16
4.6. Monitoreo de reacción.	17
5. Resultados y discusión.	19
5.1. Caracterización de los complejos de rutenio mediante resonancia magnética nuclear.	19
5.2. Difracción de rayos X.	22
5.3. Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masa (GC-MS) y análisis elemental.	25
5.4. Reacciones de transferencia de hidrógeno utilizando como catalizadores los compuestos de Ru (II) con ligandos tipo P-N.	25
5.4.1. Estudio catalítico de la reacción reducción de acetofenona mediante transferencia de hidrógeno.	25

5.4.2. Estudio catalítico de la reducción de iminas a aminas a través de la reacción de transferencia de hidrógeno.	29
5.4.3. Estudio catalítico de la reducción de distintos substratos imina a través de la reacción de transferencia de hidrógeno.	32
6. Conclusiones.	37
7. Bibliografía.	38

Anexo: Espectros de RMN ¹H y ³¹P para los compuestos preparados

- Espectro de RMN- ¹ H para el compuesto RuCl ₂ (Ph ₂ PCH ₂ Py-κ ² P,N) ₂ (1a)	i
- Espectro de RMN- ³¹ P para el compuesto RuCl ₂ (Ph ₂ PCH ₂ Py-κ ² P,N) ₂ (1a)	ii
- Espectro de RMN- ¹ H para el compuesto RuCl ₂ (Ph ₂ Pqn-κ ² P,N) ₂ (2a)	iii
- Espectro de RMN- ³¹ P para el compuesto RuCl ₂ (Ph ₂ Pqn-κ ² P,N) ₂ (2a)	iv
- Espectro de RMN- ¹ H para el compuesto RuCl ₂ (Ph ₂ PNHpy-κ ² P,N) ₂ (3a)	v
- Espectro de RMN- ³¹ P para el compuesto RuCl ₂ (Ph ₂ PNHpy-κ ² P,N) ₂ (3a)	vi

Resumen

Esta tesis tiene como objetivos sintetizar y caracterizar compuestos de rutenio (II) con ligandos fosforo nitrógeno, los cuales serán ensayados como catalizadores homogéneos en la reacción de hidrogenación de iminas.

Esta reacción es de gran interés en las ciencias farmacéuticas, ya que permite preparar aminas secundarias con actividad farmacológica (como dilatadores coronarios, antialérgicos y en el tratamiento del colesterol).

Para lograr los objetivos planteados se desarrolló la síntesis de complejos de Ru (II) conteniendo ligandos del tipo P-N. Los compuestos sintetizados fueron: $\text{RuCl}_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{Py-}\kappa^2\text{P,N})_2$, $\text{RuCl}_2(\text{Ph}_2\text{Pqn-}\kappa^2\text{P,N})_2$ y $\text{RuCl}_2(\text{Ph}_2\text{PNHPy-}\kappa^2\text{P,N})_2$, preparados a partir del precursor $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$. Los ligandos fueron sintetizados y caracterizados mediante RMN de ^1H y ^{31}P . Del mismo modo, los complejos de Ru (II) preparados fueron caracterizados RMN (^1H y ^{31}P), GC-MS y difracción de rayos X.

Una vez comprobada la actividad catalítica en la hidrogenación de acetofenona (reacción usada como prueba debido a que ha sido muy estudiada), se procedió a estudiar los compuestos en la reducción catalítica de iminas (n-bencilidenanilina, n-bencilidenmetilamina y benzofenona imina) para obtener las correspondientes aminas utilizando 2-propanol como fuente de hidrógeno. En el caso de la n-bencilidenanilina se observan conversiones cercanas al 100% después de 3 horas de reacción, siendo el complejo $\text{RuCl}_2(\text{Ph}_2\text{Pqn-}\kappa^2\text{P,N})_2$ con el que se obtuvieron mejores resultados. En el caso de la n-bencilidenmetilamina se lograron conversiones de 94% a las 3 horas de reacción con el catalizador $\text{RuCl}_2(\text{Ph}_2\text{Pqn-}\kappa^2\text{P,N})_2$, mientras que los otros dos compuestos de Ru (II) mostraron conversiones más bajas; para el sustrato benzofenona imina el catalizador $\text{RuCl}_2(\text{Ph}_2\text{PNHPy-}\kappa^2\text{P,N})_2$ mostro la mejor conversión.

Estos resultados, de acuerdo a los antecedentes previos de trabajos similares, son significativos, demostrando que los compuestos diseñados y sintetizados son idóneos para la reacción de reducción de iminas a través de la reacción de transferencia de hidrogeno.

IMINE HYDROGENATION REACTION CATALYZED BY RUTHENIUM (II) COMPLEXES CONTAINING PHOSPHOR-NITROGEN LIGANDS.

This thesis work has as objectives synthesize and characterize new ruthenium (II) with phosphor-nitrogen ligands, and using these complexes as homogeneous catalysts in the imine hydrogenation reaction.

This reaction is very interesting because it can lead to secondary amines, which show pharmacological activity (as coronary dilators, anti allergy drugs and cholesterol treatment).

For this purpose, Ru (II) complexes containing P-N type ligands: $\text{RuCl}_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{Py-}\kappa^2\text{P,N})_2$, $\text{RuCl}_2(\text{Ph}_2\text{Pqn-}\kappa^2\text{P,N})_2$ and $\text{RuCl}_2(\text{Ph}_2\text{PNHPy-}\kappa^2\text{P,N})_2$ were synthesized, using $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ as precursor. The ligands were synthesized and characterized using ^1H and ^{31}P -NMR spectroscopic techniques. ^1H , ^{31}P -NMR spectroscopic techniques, GC-MS and X-Ray Diffraction were used for Ru (II) complexes characterization.

Once checked the Ru (II) complexes' catalytic activity in the acetophenone hydrogenation reaction (a well-known reaction, used as a test in this work), the catalytic reduction of imines (n-benzylidenaniline, n-benzylidenmethylamine and benzophenone imine) was studied. In the n-benzylidenaniline case, close to 100% conversions has been obtained after three hours of reaction, being the $\text{RuCl}_2(\text{Ph}_2\text{Pqn-}\kappa^2\text{P,N})_2$ complex the most active. The same complex achieved 94% conversion in the n-benzylidenmethylamine hydrogenation, while the other two Ru (II) complexes obtained much lower catalytic conversions. With the last imine, benzophenone imine, the $\text{RuCl}_2(\text{Ph}_2\text{PNHPy-}\kappa^2\text{P,N})_2$ was the most active complex out of three.

These results, taking account of previous works in the same field, are outstanding, showing that the designed and synthesized complexes are optimal for the imine's catalytic reduction through hydrogen transfer reaction.

1. Introducción

La catálisis es un área de la química en constante desarrollo, muy importante en distintas áreas como la farmacéutica y la industrial. Su importancia radica en su capacidad de “optimizar” procesos, al formar intermediarios en una reacción química espontánea con menor energía de activación (E_a) que la reacción directa sustrato \rightarrow producto, sin consumirse directamente en ésta. Esta disminución de la E_a permite realizar reacciones en condiciones más suaves de temperatura y presión y/o en menor tiempo que lo habitual.

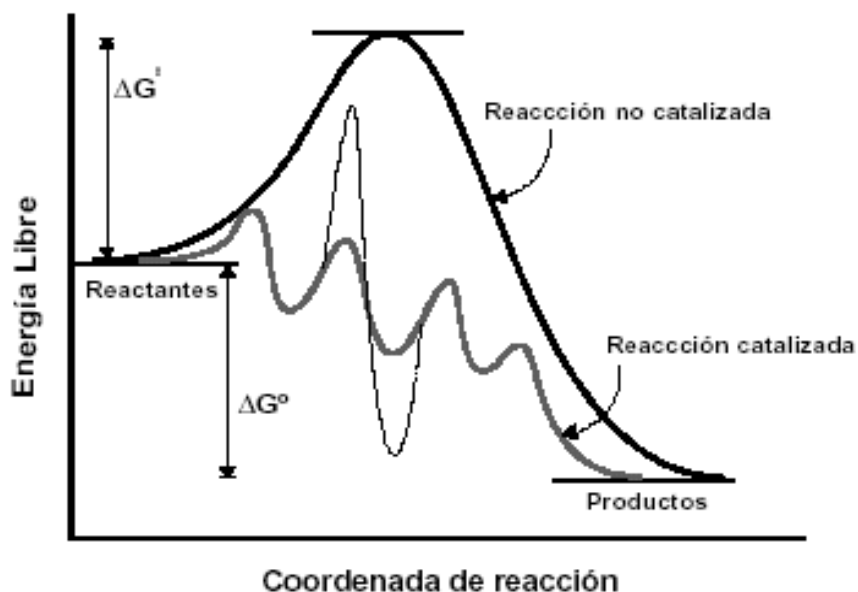


Figura 1.- Gráfico que compara las energías de activación (E_a) de una reacción realizada en condiciones normales (ausencia de catalizador), frente a la misma en presencia de catalizador.

Dentro de esta disciplina se distinguen dos grandes divisiones: la catálisis heterogénea y la homogénea. Su diferencia radica en la fase en que actúan; mientras que la catálisis heterogénea actúa en una fase distinta a los sustratos (generalmente son sólidos como metales soportados en sílica, alúmina, etc., catalizando fluidos – gases/líquidos), la catálisis homogénea se entiende como la disciplina que estudia los catalizadores formados por un metal de transición y sus ligandos, que actúan en la misma fase que la reacción [1]. Si bien es cierto que la gran ventaja de la catálisis

heterogénea es la facilidad de separación entre los catalizadores y la fase de reacción, la catálisis homogénea permite una mejor selectividad de los productos (disminuyendo los productos secundarios de la reacción), una mejor actividad y además permite trabajar en condiciones más suaves que la catálisis heterogénea.

La catálisis homogénea, debido a su naturaleza, tardó más en desarrollarse que la catálisis heterogénea. Al principio se trabajó con catalizadores extremadamente simples; un ejemplo es el catalizador de hidroformilación descubierto por accidente por Roelen en los años 30, trabajando en catalizadores heterogéneos para el proceso de Fischer-Tropsch. En este complejo de cobalto – $[\text{CoH}(\text{CO})_4]$ – los ligandos además son sustratos (CO y H), por lo tanto no son lo que se conoce habitualmente como “ligandos espectadores”, comunes en las nuevas generaciones de catalizadores. De ahí pasamos al proceso de hidroformilación Ruhrchemie/Rhône-Poulenc, el cual utiliza un catalizador de rodio – $[\text{RhH}(\text{CO})_2(\text{TPPTS})_2]$ -, en donde el TPPTS es la sal sódica de un ligando trifenilfosfina trisulfonada, el cual permite operar en condiciones más suaves y obtener una mejor selectividad que el anterior catalizador de cobalto; incluso, el carácter hidrofílico del ligando facilita la separación del catalizador una vez finalizado el proceso.

Existen otros ejemplos de catalizadores hasta llegar al descubrimiento por parte de Wilkinson y colaboradores del catalizador $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$, utilizado en la hidrogenación de alquenos. Este descubrimiento supone un punto de inflexión en el desarrollo de la catálisis homogénea, abriendo paso a un boom en la investigación y desarrollo de nuevos catalizadores.

La catálisis homogénea presenta varias aplicaciones en la industria, sobre todo en lo que respecta a olefinas (polimerización, adición, oxidación, etc.). Una de estas aplicaciones es la hidrogenación de dobles enlaces (olefinas, carbonilos, e incluso iminas).

1.1. Hidrogenación catalítica de cetonas e iminas.

Una aplicación interesante de los catalizadores homogéneos de rutenio, basados en compuestos de coordinación, es su aplicación a gran escala en la hidrogenación de cetonas y aldehídos a alcoholes. Si bien el costo inicial del catalizador es elevado (así

como la separación y purificación del producto), el bajo precio del hidrógeno y la economía atómica de la reacción (con una alta conversión hacia un solo producto o con muy pocos productos secundarios), hacen que este proceso sea factible desde el punto de vista económico.

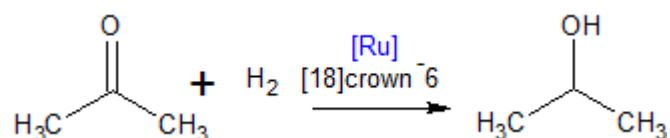
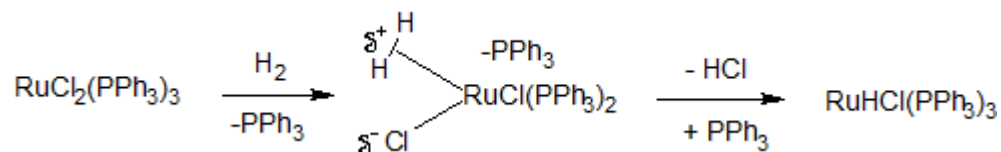


Figura 2.- Ejemplo de reacción de hidrogenación de acetona llevada a cabo por Noyori.

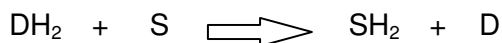
La hidrogenación de carbonilos es una reacción ampliamente estudiada. Los primeros catalizadores homogéneos en ser utilizados en esta reacción fueron complejos de rodio (Rh) y rutenio (Ru) que requerían, por lo general, presiones moderadas a altas de H₂, mucho más que las utilizadas en la hidrogenación de alquenos. Wilkinson y colaboradores [2] demostraron que el complejo insaturado RuHCl(PPh₃)₂, preparado in situ por tratamiento del precursor RuCl₂(PPh₃)₂ con hidrógeno, es un catalizador apropiado para la hidrogenación de alquinos y de alquenos terminales frente a alquenos internos.

Las reacciones catalíticas requieren un periodo de inducción durante, el cual se genera la especie catalíticamente activa. Este periodo de inducción puede reducirse considerablemente mediante la adición de cantidades catalíticas de una base. La formación de la especie activa transcurre probablemente a través de la ruptura heterolítica de un ligando dihidrógeno. Esta propuesta está de acuerdo con el comportamiento de muchos complejos dihidrógeno, que habitualmente muestran propiedades ácidas, y evita la formulación de posibles intermediarios de rutenio en estado de oxidación 4, considerados como poco probables.

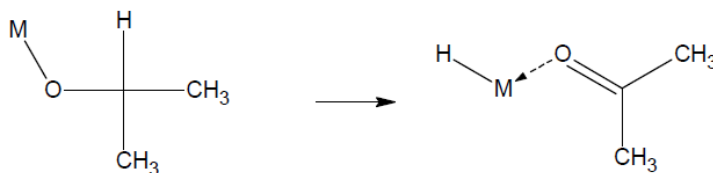


El complejo RuHCl(PPh₃)₃ es también activo en la hidrogenación de alquinos, nitroderivados, compuestos heteroaromáticos, aldehídos y cetonas.

Actualmente, debido al riesgo inherente de trabajar con H₂ gaseoso, se trabaja con moléculas dadoras de hidrógeno (como el alcohol 2-propanol, usando bases como el hidróxido de sodio que actúa como co-catalizador, en reacciones conocidas como transferencia de hidrógeno [3]:



El doble enlace carbonílico de una cetona o aldehído es un enlace π débil, lo que favorecería la coordinación σ -O del grupo carbonilo. En estos sistemas catalíticos, se supone que la migración del hidruro del metal al átomo de carbono carbonílico requiere la coordinación π del doble enlace carbonílico. El uso de base como co-catalizador aumenta la velocidad de reacción debido a la formación de ligandos isopropóxido los cuales, a través de eliminaciones beta, permiten la generación de hidruros catalíticamente activos [3]:



El rodio presenta, para esta reacción, excelentes propiedades catalíticas; sin embargo, su alto precio hace poco práctico su uso. Entonces surge el uso de rutenio, metal de transición de menor costo que posee características similares y que lo hacen atractivo para su uso tanto a escala de laboratorio como industrial [4]. El Ru (II), además, al ser un ión más duro que el Rh (I), formaría enlaces más estables con los átomos de oxígeno, que son los donantes de hidrógeno auxiliares más habituales en los substratos. En este campo, Noyori es famoso por sus hidrogenaciones catalíticas de cetonas utilizando complejos de rutenio conteniendo ligandos quirales del tipo 2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftil (BINAP) y otros, obteniendo conversiones elevadas de alcoholes quirales utilizando 2-propanol como fuente de hidrógeno [5]:

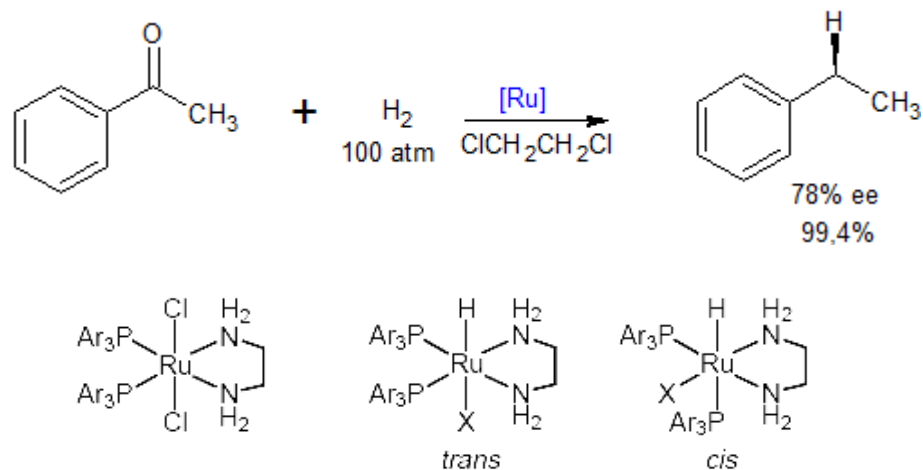


Figura 3.- Reacción de hidrogenación de acetofenona llevada a cabo por Noyori y colaboradores (arriba), y los compuestos utilizados para ello (abajo).

Es importante notar las ventajas de utilizar un dador de hidrógeno como el 2-propanol frente al H₂ gaseoso. Primero está el inherente peligro de utilizar un gas explosivo a altas presiones y temperaturas frente a las condiciones relativamente suaves de reacción al utilizar alcoholes. También está la ventaja de que, al utilizar un alcohol, se forma un solo producto secundario (en el caso del 2-propanol, la acetona), el cual es fácilmente separable del producto de interés a través de simple destilación [6]. Además, la hidrogenación está favorecida hacia el sustrato de interés, debido a la presencia de grupos donantes auxiliares cercanos al carbonilo, dejando a la acetona fuera de la reacción principal. Noyori sugiere un mecanismo concertado de esfera externa, en donde el sustrato no necesita coordinarse con el complejo [5].

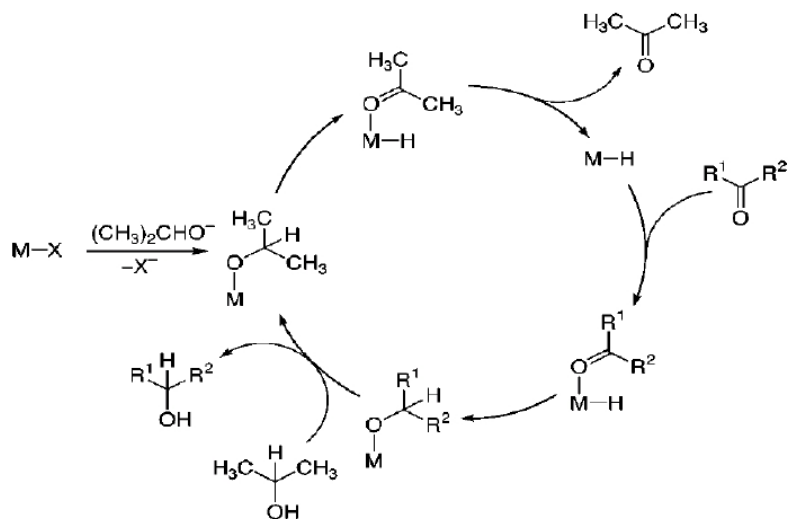


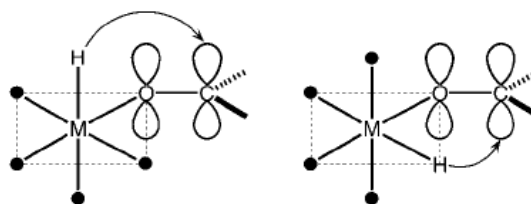
Figura 4.- Ciclo catalítico propuesto para la hidrogenación de cetonas mediante transferencia de alcohol desde 2-propanol.

La hidrogenación de iminas es una evolución del mismo pensamiento detrás del desarrollo de la hidrogenación de cetonas y aldehídos: la reducción de un doble enlace por medio de la hidrogenación para obtener productos de mayor valor. En este caso, se obtienen aminas en un proceso altamente selectivo y con una gran economía atómica, útiles en la preparación de productos biológicamente activos (es decir, con aplicaciones medicinales). Aunque su estudio está mucho menos avanzado que su equivalente en cetonas [7], algunos procesos industriales vienen basándose en esta reacción desde hace algunos años [8]. Algunos investigadores, como Abdur-Rashid y colaboradores [9] han reportado conversiones cercanas al 100% tras 12 horas de reacción con complejos de Ru (II) conteniendo ligandos del tipo diamino difosfina.

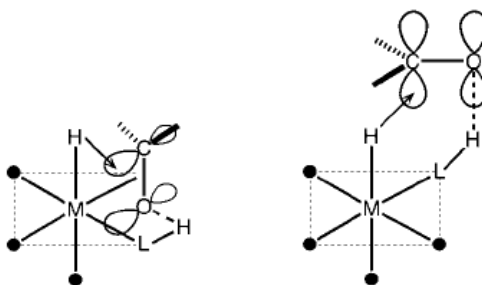
El mecanismo de reacción en la reducción de iminas a través de su hidrogenación no está del todo claro. Se ha sugerido que éste puede ser un mecanismo de esfera interna en donde el compuesto se coordina con el sustrato para la consiguiente transferencia del hidruro (a través de una inserción migratoria), a diferencia del propuesto para cetonas y aldehídos [10]. Sin embargo, otros investigadores [11] sugieren la adición de un protón ácido y un hidruro en la especie que coordina sin la coordinación previa del sustrato con el centro metálico, dejando en la duda cuál es el mecanismo que opera para esta reacción. En la figura 5 se puede apreciar el mecanismo propuesto por

Noyori para la transferencia de hidruro desde el metal hacia el grupo carbonílico.

a) Vía clásica



b) Vía asistida por puentes de hidrógeno



Reacción de esfera interna

Reacción de esfera externa

Figura 5.- Transferencia del hidruro desde el centro metálico al carbono carbonílico propuesto por Noyori.

El estudio de la reacción de hidrogenación de iminas implica tener en consideración varios aspectos. El enlace C=N es un donante de densidad electrónica muy fuerte, lo que desfavorece la hidrogenación homogénea. Además, esta reacción es muy poco exotérmica en comparación con otras reacciones similares, como la hidrogenación de alquenos. La coordinación habitual de las iminas es del tipo $\eta^1\text{-}\kappa\text{N}$, mientras que la hidrogenación de éstas requiere una coordinación del tipo η^2 ; se ha sugerido [3] que el uso de solventes del tipo alcohol o halogenuros podría revertir esto, cambiando el número de coordinación de la imina al actuar el alcohol o halogenuro en la esfera de coordinación metálica. Las aminas resultantes además son buenos ligantes, lo que llevaría al envenenamiento del catalizador.

Considerando estos antecedentes, resulta interesante realizar un trabajo de investigación en esta área, diseñando catalizadores de rutenio (II) que contengan

ligandos del tipo P-N, de manera que sean eficientes en la reducción catalítica de iminas mediante transferencia de hidrógeno.

2. Hipótesis

La habilidad de metales de transición como el rutenio (II) para formar el intermediario M-H, clave en la hidrogenación de olefinas y cetonas, debería ser de utilidad en la reducción de iminas mediante transferencia de hidrógeno. Los ligandos fosfino - nitrógenos, coordinados con el centro metálico, deberían complementar la efectividad del proceso de transferencia de hidrógeno debido a sus propiedades básicas.

3. Objetivos

1. Objetivo general

- Estudiar la actividad de compuestos de rutenio (II) conteniendo ligandos fósforo-nitrógeno como catalizadores en la reacción de hidrogenación de iminas.

2. Objetivos específicos

- Sintetizar ligandos orgánicos del tipo fósforo-nitrógeno mediante la técnica Schlenk.
- Caracterizar los ligandos preparados mediante técnicas de resonancia magnética nuclear (RNM) de protones y fósforo.
- Sintetizar compuestos de rutenio (II) con los ligandos fósforo-nitrógeno preparados previamente.
- Caracterizar los compuestos de rutenio (II) preparados mediante técnicas de RNM de protones y fósforo, cromatografía de gases acoplada a espectrofotómetro de masa (GC-MS), y difracción de rayos X.
- Estudiar el comportamiento catalítico de los compuestos preparados en procesos de hidrogenación de cetonas a modo de prueba catalítica.
- Estudiar el comportamiento catalítico de los compuestos de Ru (II) preparados en la reducción catalítica de iminas mediante transferencia de hidrógeno.

PARTE I

4. Método experimental

4.1. Materiales y métodos.

Todos los solventes empleados en la síntesis de ligandos y complejos fueron obtenidos desde Sigma-Aldrich, y fueron purificados previamente siguiendo procedimientos descritos en la literatura [12].

Los reactivos 2-picolina, 8-cloroquinolina, 2-aminopiridina, clorodifenilfosfina, trietilamina, trifenilfosfina, tricloruro de rutenio hidratado, así como litio metálico y bromobenceno para preparar fenil litio, fueron obtenidos desde Sigma-Aldrich.

El solvente isopropanol fue obtenido desde J.T. Baker y se utilizó el de grado HPLC.

Los sustratos acetofenona (Fluka), n-bencilidenanilina 99%, n-bencilidenmetilamina 97%, n-bencilidentertbutilamina 98% y benzofenona imina 97%, fueron obtenidos desde Sigma-Aldrich.

Los espectros de RMN ^1H y ^{31}P fueron tomados en un espectrofotómetro Bruker de 300 Mhz, en el Laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de la USACH. El análisis de las muestras catalíticas fue realizado en un cromatógrafo gaseoso Hewlett Packard 5890 Series II con detector FID, utilizando una columna capilar no polar Supelco Equity-1, 30mx0.25mmx1.0 μm .

4.2. Síntesis de ligandos.

Los tres ligandos P-N utilizados en este trabajo fueron sintetizados siguiendo procedimientos descritos en la literatura [13], usando técnicas Schlenk estándar y cuidando las condiciones de reacción, empleando solventes puros, secos, y desgasados cuando fue requerido. El sistema se mantuvo libre de O_2 mediante atmósfera de N_2 y vacío.

Todos estos ligandos han sido caracterizados mediante resonancia magnética nuclear (^1H , ^{31}P) y GC-MS.

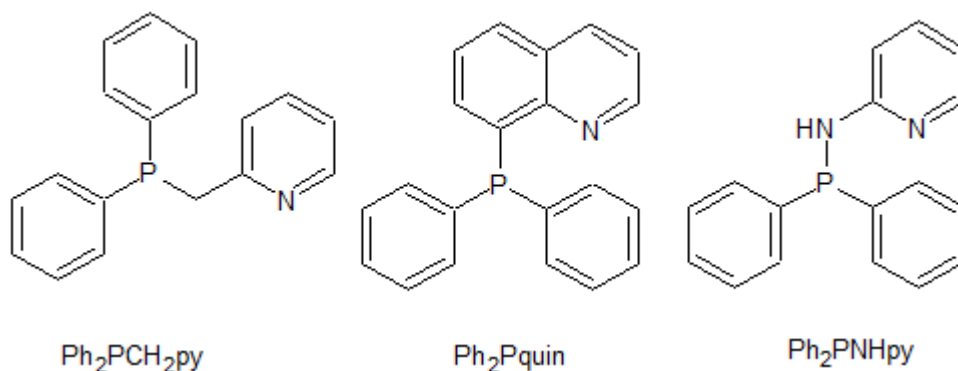
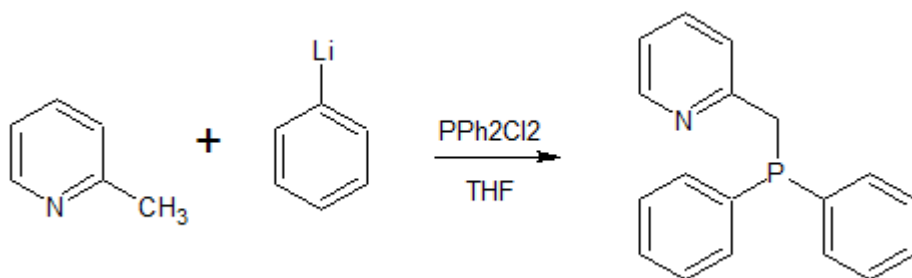


Figura 7.- Ligandos del tipo P-N sintetizados en este trabajo.

4.2.1. Síntesis de 2-[(difenilfosfino)metil]piridina ($\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{py}$)

En un tubo Schlenk que contiene 2-picolina (20,3 mmol, 2 mL) disuelto en THF (10 mL), se adiciona lentamente una solución de fenil litio (13 mL aprox.) previamente preparada, manteniendo una temperatura inferior a 0°C durante 3 horas. La solución se va tornando lentamente de color rojo intenso.

Esta solución es luego añadida gota a gota a un tubo Schlenk que contiene una solución de clorodifenilfosfina (20,3 mmol, 3,7 mL) en THF, manteniendo condiciones criogénicas (-78°C) durante 4 horas, evitando que la solución resultante se torne roja repentinamente. Una vez completada la adición, la solución se lleva a temperatura ambiente y es agitada adicionalmente entre 4 a 12 horas.

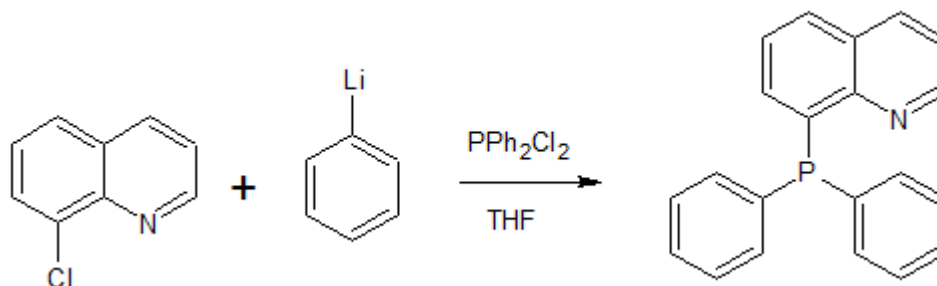


Luego la solución es evaporada a sequedad obteniéndose un aceite de color rojo, el

cual es enfriado en hielo y se le añade lentamente agua desgasada. La suspensión se extrae con tres fracciones de éter etílico libre de oxígeno; la fase orgánica se mantiene en el refrigerador a -20°C por una hora, obteniéndose un sólido de color amarillo, el cual es filtrado y lavado con pequeñas porciones de etanol.

4.2.2. Síntesis de 8-(difenilfosfino)quinolina (Ph_2Pqn)

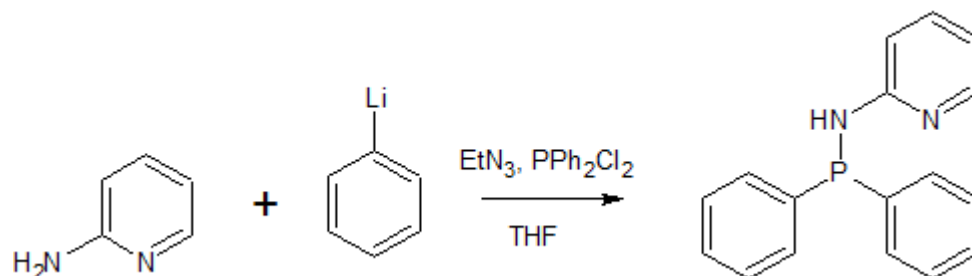
El ligando Ph_2Pqn se prepara de manera similar al ligando anterior, utilizando 8-cloroquinolina como sustrato de partida. La adición de fenil litio (13 mL) sobre la 8-cloroquinolina (aprox 20 mmol) se realiza a baja temperatura (-78°C) en THF (20 mL), para luego seguir con un período de reflujo de la solución. El disolvente luego se evapora a sequedad y se agrega una mezcla de agua con éter dietílico, provocando la precipitación del producto como un sólido cristalino de color amarillo. El rendimiento de la reacción es cercano al 90%.



4.2.3. Síntesis de 2-amino-N-(difenilfosfina)piridina (Ph_2PNHpy)

Se prepara una solución de 2-aminopiridina (20 mmol) en THF (10 mL), a la cual se le añade cloruro de difenilfosfina Ph_2PCl (20 mmol) a baja temperatura (-78°C). La trietilamina actúa como base no nucleófila, neutralizando el protón que se forma de la reacción de ataque nucleofílico de la anilina sobre el Ph_2PCl .

La sal de amonio formada es separada por filtración y luego la solución es evaporada a sequedad, obteniendo el ligando Ph_2PNHpy recristalizado en una mezcla de cloroformo/éter. El rendimiento es de aproximadamente un 60%.



4.3. Síntesis de complejos.

Los complejos de Ru (II) sintetizados y utilizados en este trabajo derivan del $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$, el cual fue previamente preparado mediante técnicas descritas en la literatura [14]. Los tres catalizadores fueron sintetizados de la misma manera, por lo que se resumirá su síntesis:

En un balón de dos bocas se añade el precursor $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ (200 mg, 0,208mmol) y el ligando (0,416mmol) en tolueno (30mL) bajo atmósfera de N_2 . Luego esta solución es puesta a reflujo durante una hora. El complejo deseado precipita una vez enfriada la solución para luego ser filtrado al vacío y lavado con porciones pequeñas (2x5mL) de éter etílico. Para asegurar la pureza del complejo, éste se hace pasar por una columna de sílica utilizando una mezcla cloroformo/metanol como eluyente, para luego ser recristalizados en éter.

Los compuestos obtenidos son del tipo RuCl_2L_2 . Estos compuestos fueron luego caracterizados utilizando Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ^{31}P y ^1H , y difracción de rayos X de monocristal. Los compuestos preparados, para efectos prácticos, serán nombrados por el siguiente código mostrado en la tabla 1:

Compuesto	Ligando	Peso molecular	Rendimiento	Color	Código
$\text{RuCl}_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{py}-\kappa^2\text{P,N})_2$	$\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{py}$	691,07 g/mol	85%	Amarillo	(1a)
$\text{RuCl}_2(\text{Ph}_2\text{Pqn}-\kappa^2\text{P,N})_2$	Ph_2Pqn	763,08 g/mol	85%	Rojo ladrillo	(2a)
$\text{RuCl}_2(\text{Ph}_2\text{PNHpy}-\kappa^2\text{P,N})_2$	Ph_2PNHpy	708,09 g/mol	65%	Amarillo verdoso	(3a)

Tabla 1.- Compuestos de Ru(II) preparados con sus respectivos ligandos y la nomenclatura a utilizar en este trabajo.

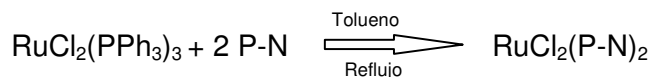


Figura 8.- Síntesis de los compuestos del tipo $\text{RuCl}_2(\text{P-N})_2$, en donde P-N corresponde a uno de los tres ligantes preparados.

4.4. Cristalografía de rayos X

Una vez obtenidos los compuestos, éstos fueron caracterizados mediante difracción de rayos X. Los monocristales fueron obtenidos a partir de una solución concentrada del complejo en metanol/dietileter. De estos cristales, se separó uno con calidad cristalográfica y fue montado en una fibra de vidrio. Las mediciones fueron hechas en un difractómetro Bruker SMART-APEX CCD area-detector a temperatura ambiente, con radiación monocromática Mo $K\alpha$. Las correcciones de absorción y de polarización de Lorentz fueron aplicadas utilizando los softwares Bruker SAINT y SADABS. Las estructuras fueron resueltas por métodos directos y refinados usando los programas SHELXTL. Los átomos distintos a los de hidrógeno fueron refinados anisotrópicamente, excepto para las moléculas desordenadas de metanol.

4.5. Transferencia de hidrógeno

4.5.1. Hidrogenación catalítica de cetonas.

Como se dijo en un principio, los complejos sintetizados en este trabajo fueron utilizados como catalizadores en la reducción catalítica de cetonas e iminas mediante transferencia de hidrógeno. Como prueba de actividad catalítica se realizó la reacción de transferencia de hidrógeno utilizando acetofenona como sustrato, NaOH como co-catalizador e isopropanol como solvente y fuente de hidrógeno. Se escogió esta reacción como prueba debido a que es una reacción muy estudiada.

Para realizar esta reacción se siguieron las condiciones experimentales sugeridas por Lavigne [15]. Se utilizó una relación NaOH/catalizador de 24:1 y una relación

sustrato/catalizador de 1000:1. El procedimiento consiste en agregar el potencial catalizador en un balón de dos bocas con un sistema de reflujo con atmósfera de N₂ junto con el isopropanol (figura 9), refluja durante diez minutos, adicionar el sustrato, refluja otros diez minutos para finalmente agregar una solución de NaOH en isopropanol, marcando el tiempo 0. Se tomaron muestras cada una hora para ser medidas mediante un GC-FID.

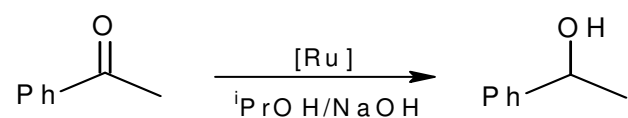


Figura 9.- Reducción catalítica de acetofenona utilizando un complejo de rutenio (II).

Para optimizar el proceso, se realizaron pruebas catalíticas cambiando la relación base/catalizador (de 24:1 a 40:1 o 48:1), sustituyendo la base a utilizar (tertbutóxido de sodio, en relaciones 24:1 y 40:1), e incluso disolviendo el hidróxido de sodio sin controlar la atmósfera en que disuelve.



Figura 10.- Reactor catalítico utilizado en la reducción de cetonas e iminas mediante transferencia de hidrógeno.

La figura 11 muestra el esquema a seguir tanto en la reacción de reducción catalítica de cetonas e iminas mediante transferencia de hidrógeno.

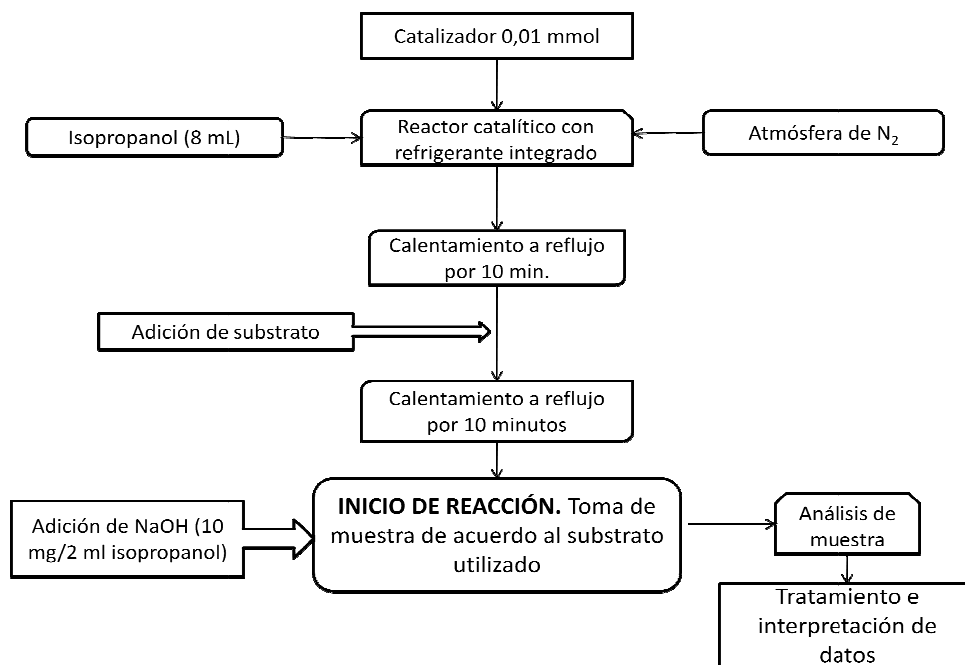


Figura 11.- Esquema de la metodología utilizada en las reacciones de transferencia de hidrógeno hacia acetofenona y n-bencilidenanilina, utilizando isopropanol como fuente de hidrógeno.

4.5.2. Reducción catalítica de iminas.

En la reacción de reducción de iminas mediante transferencia de hidrógeno se trabajó en un principio con la n-bencilidenanilina, imina que presenta una estructura plana y posee anillos aromáticos en resonancia con el doble enlace a reducir, lo cual ayudaría a su estabilización. Para la reacción de transferencia de hidrógeno se cambió la relación sustrato/catalizador a 200:1, principalmente por economía del sustrato y la dificultad de solubilizarlo previo a su adición a la mezcla de reacción. El resto de la reacción siguió la misma metodología de la hidrogenación de acetofenona.

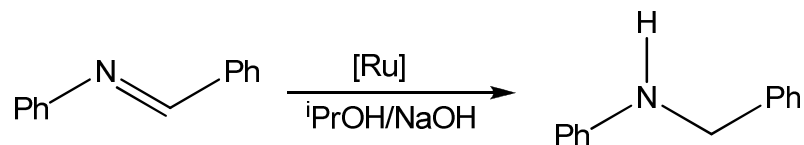


Figura 11.- Hidrogenación de n-bencilidenoanilina utilizando un complejo de rutenio en 2-propanol y NaOH como co-catalizador.

En esta reacción el sustrato n-bencilidenanilina es muy susceptible a la presencia de agua en el medio, formando benzaldehído y anilina (hidrogenólisis) cuando la actividad catalítica del compuesto de Ru (II) es baja [16]. En este caso la reducción catalítica de la imina entra en competencia, tanto con la hidrógenólisis como con la hidrogenación catalítica del benzaldehído. Se pueden desarrollar distintas estrategias con tal de evitar la presencia de agua: secar el solvente (utilizando magnesio/yodo o tamices moleculares), disolver el sustrato “in-situ”, usar tamices moleculares en la misma reacción, o incluso evitando que el NaOH esté expuesto al ambiente.

Una vez terminada la ronda de pruebas catalíticas se seleccionará al compuesto que presente mejor actividad catalítica, el cual será nuevamente probado en la reacción de hidrogenación de n-bencilidenanilina, aumentando gradualmente la relación sustrato catalizador hasta llegar a 1000:1.

Otra prueba a realizar es conocer el efecto de reemplazar grupos funcionales en el sustrato sobre la actividad catalítica. Para este efecto se utilizaron iminas similares al sustrato n-bencilidenanilina (n-bencilidenmetilamina, n-benciliden-tert-butilamina y benzofenona imina), en relaciones de sustrato/catalizador de 200:1 y base NaOH 24:1.

4.6. Monitoreo de reacción.

Para las mediciones en el GC-FID se utilizaron las condiciones de presión y temperatura descritas en la tabla 2. En la tabla 3 se muestran los tiempos de retención de los sustratos, productos y solvente. La figura 12 muestra el equipo utilizado.

Substrato	Acetofenona, n-bencilidenmetilamina	Iminas
Gas Carrier	Nitrógeno	Nitrógeno
Presión de gas	5 psi	10 psi
Detector	FID	FID
Temperatura del inyector	250°C	250°C
Temperatura inicial	140°C	140°C
Temperatura final	180°C	230°C
Rampa	5°C/minuto	10°C/minuto
Tiempo total de corrida	Aprox. 30 min	Aprox. 30 min

Tabla 2.- Condiciones cromatográficas utilizadas para monitorear el avance de la reacción catalítica.

Substrato/Producto	Tiempos de retención (promedio, en min):
2-propanol	7,26 (acetofenona) 3,8 (iminas)
Acetofenona	14,5
1-Fenil etanol	14,9
N-bencilidenanilina	18,7
Bencilfenilamina	20,0
N-bencilidenmetilamina	13,4
N-bencilmetilamina	13,6
N-benciliden-tert-butilamina	9,0
Benzofenona imina	18,5
Benzofenona amina	17,8

Tabla 3.- Tiempos de retención del solvente, substratos y productos de reacción utilizados en este trabajo, medidos en un GC con un detector FID.



Figura 12.- Cromatógrafo gaseoso HP 5890 series II, provisto con un detector FID y acoplado a una computadora para la adquisición de datos. Para la integración y asignación de las señales se utilizó el software Allchrom Plus.

PARTE II

5. Resultados y discusión.

5.1. Caracterización de los complejos de Ru (II) mediante resonancia magnética nuclear.

Los complejos preparados fueron caracterizados utilizando técnicas de RMN ^1H y ^{31}P . Los resultados de las resonancias magnéticas nucleares para cada compuesto pueden observarse en las tablas 4, 5 y 6. Los espectros se encuentran en el anexo 1 de este trabajo.

Principales señales del espectro ^1H para isómero <i>mayoritario</i> de (1a) en CDCl_3			
Señal (ppm)	Tipo de señal	Asignación	J (Hz)
10,50	doble doblete	2 H	9
7,50 – 7,12	multiplete	26 H	-
3,48	multiplete	CH_2	-
Principales señales del espectro ^1H para isómero <i>minoritario</i> de (1a) en CDCl_3			
Señal (ppm)	Tipo de señal	Asignación	J (Hz)
10,10	doble doblete	2 H	8
7,52 – 7,20	multiplete	26 H	-
4,09	multiplete	CH_2	-
Principales señales del espectro ^{31}P para isómero <i>mayoritario</i> de (1a) en CDCl_3			
Señal (ppm)	Tipo de señal	J _{P-P} (Hz)	
62,96	doblete	29,7	
58,27	doblete	29,7	
Principales señales del espectro ^{31}P para isómero <i>minoritario</i> de (1a) en CDCl_3			
Señal (ppm)	Tipo de señal	J _{P-P} (Hz)	
59,5	doblete	26	
43,8	doblete	26	

Tabla 4.- Señales, asignaciones y constantes de acoplamiento de los espectros RMN- ^1H y ^{31}P para el compuesto $\text{RuCl}_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{py-}\kappa^2\text{P,N})_2(\mathbf{1a})$

El análisis del espectro del compuesto (1a) muestra que para este compuesto se forman dos isómeros. El espectro de RMN- ^1H indica que la sustitución ocurrió en la posición 2 del grupo picolina; la gran cantidad de protones aromáticos (tanto de los grupos fenilo del Ph_2P - como del anillo piridínico) representados por los multipletes ubicados entre 7,50 a 7,12 ppm (en el caso del isómero mayoritario) y entre 7,52 a 7,20

ppm (isómero minoritario) así nos indica los dobles dobles corresponderían al protón vecino al átomo de nitrógeno presente en el anillo piridínico. Además, las señales en 3,48 y 4,09 ppm confirman la presencia del grupo $-\text{CH}_2-$ que también confirma la formación del producto deseado. El espectro de RMN- ^{31}P establece que los átomos de fósforo presentes son del tipo fosfina. En el caso del isómero mayoritario, los átomos de fósforo se encontrarían en posición *cis* no equivalentes (de acuerdo a su constante de acoplamiento), lo que dejaría a los ligandos cloro en posición *cis*, lo cual significa que se obtuvo mayoritariamente el isómero *cis*-cloro *cis*-fosfina. El isómero minoritario, de acuerdo al espectro de ^{31}P , tendría sus átomos de fósforo en posición *cis* equivalentes, lo que formaría el isómero *trans*-cloro *cis*-fosfina (colocando al ligando cloro en el eje z).

Principales señales del espectro ^1H para compuesto (2a) en CDCl_3			
Señal (ppm)	Tipo de señal	Asignación	J (Hz)
10,86	doblete	1H	4,5
8,43	multiplete	4H	-
8,08	doblete	1H	7
7,83	doblete	1H	8
7,73	multiplete	3H	-
7,58	multiplete	4H	-
7,29	multiplete	7H	-
7,03	multiplete	3H	-
6,80	multiplete	3H	-
6,57	multiplete	2H	-
6,39	multiplete	1H	-
6,19	multiplete	2H	-
Principales señales del espectro ^{31}P para compuesto (2a) en CDCl_3			
Señal (ppm)	Tipo de señal	J $_{\text{P-P}}$ (Hz)	
60,1	doblete	41	
51,8	doblete	41	

Tabla 5.- Señales, asignaciones y constantes de acoplamiento de los espectros de RMN- ^1H y ^{31}P para el compuesto $\text{RuCl}_2(\text{Ph}_2\text{Pqn-}\kappa^2\text{P,N})_2$ (**2a**)

A diferencia del compuesto (1a), el compuesto (2a) no presenta isómeros. Las señales del espectro RMN- ^1H dan cuenta del grupo quinolina presente en el ligando, a su vez que este grupo estaría sustituido en la posición 8. La gran cantidad de señales se pueden explicar por el gran número de protones no equivalentes del anillo quinolínico.

El espectro de ^{31}P muestra que el compuesto posee dos átomos de carbono en posición *cis* no equivalentes, lo que apoya la formulación de una configuración *cis*-cloro *cis*-fosfina.

Principales señales del espectro ^1H para el compuesto (3a) en CDCl_3			
Señal (ppm)	Tipo de señal	Asignación	J (Hz)
9,42	multiplete	2H, N-H	-
7,70	multiplete	1H	-
7,56	multiplete	2H	-
7,35	multiplete	25H	-
7,16	multiplete	11H	-
6,96	multiplete	1H	-
Principales señales del espectro ^{31}P para el compuesto (3a) en CDCl_3			
Señal (ppm)	Tipo de señal	J _{P-P} (Hz)	
107,58	doblete	32	
95,4	doblete	32	

Tabla 6.- Señales, asignaciones y constantes de acoplamiento de los espectros de RMN ^1H y ^{31}P para el compuesto $\text{RuCl}_2(\text{Ph}_2\text{PNHpy-}\kappa^2\text{P,N})_2$ (3a)

El análisis de los espectros de RMN- ^1H y ^{31}P del compuesto (3a) muestra nuevamente la formación de un único compuesto. El espectro de ^1H indica la presencia del anillo piridínico sustituido en posición 2 por una amina secundaria (N-H). Esa misma señal se puede atribuir al protón vecino del átomo de hidrógeno. El espectro de ^{31}P muestra la presencia de dos átomos de fósforo del tipo fosfina, ubicados en posición *cis* no equivalentes. Al igual que el compuesto (2a) y el isómero mayoritario de (1a), éste correspondería al compuesto en la configuración *cis*-cloro *cis*-fosfina.

En resumen, el análisis de estos espectros muestra que los complejos $\text{RuCl}_2(\text{Ph}_2\text{Pqn-}\kappa^2\text{P,N})_2$ (2a) y $\text{RuCl}_2(\text{Ph}_2\text{PNHpy-}\kappa^2\text{P,N})_2$ (3a) forman un único compuesto, con dos fósforos en posición *cis* no equivalentes, de acuerdo a los resultados obtenidos mediante RMN- ^{31}P . En el caso del complejo $\text{RuCl}_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{py-}\kappa^2\text{P,N})_2$ (1a), los espectros de RMN- ^1H y ^{31}P muestran la formación de dos isómeros. En ambos, de acuerdo a RMN- ^{31}P , los átomos de fósforo se disponen en una posición *cis*.

5.2. Difracción de rayos X.

Los resultados de la cristalografía de rayos X para el compuesto $[\text{Ru}(\text{Ph}_2\text{PNHpy})_2\text{Cl}_2]$ (longitudes de enlace y ángulos seleccionados) se encuentran en la tabla 7, el ORTEP se puede observar en la figura 13.

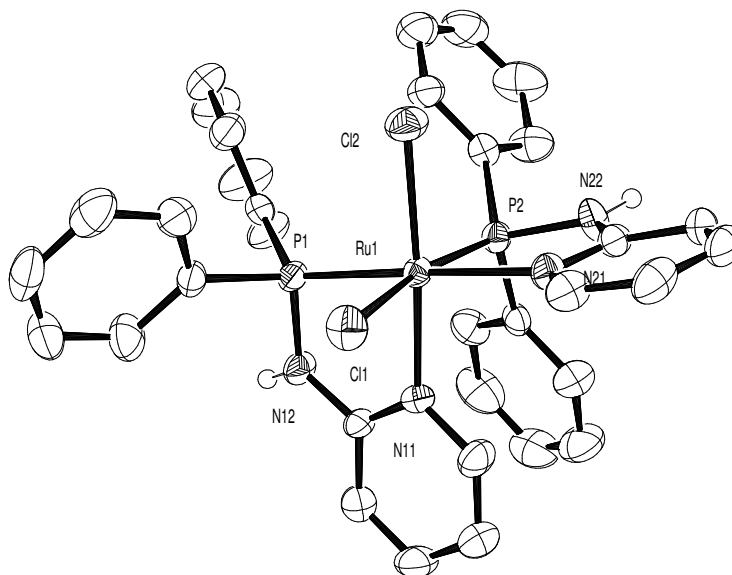


Figura 13.- ORTEP del compuesto $[\text{Ru}(\text{Ph}_2\text{PNHpy})_2\text{Cl}_2]$ (3a)

Ru(1)-N(11)	2.078(5)
Ru(1)-N(21)	2.194(5)
Ru(1)-P(1)	2.2362(15)
Ru(1)-P(2)	2.2170(16)
Ru(1)-Cl(1)	2.4919(16)
Ru(1)-Cl(2)	2.4154(16)
N(11)-Ru(1)-P(1)	80.91(13)
N(22)-Ru(1)-P(2)	80.78(14)

Tabla 7.- Longitudes de enlace [\AA] y ángulos [$^\circ$] para $[\text{Ru}(\text{Ph}_2\text{PNHpy})_2\text{Cl}_2]$ (3a)

En estos resultados se puede observar que los ligandos cloro se ubican en posición *cis*. Uno de los átomos de fósforo se ubica en posición *trans* a un ligando cloro, mientras que el átomo de fósforo del segundo ligando se ubica en posición *trans* al átomo de nitrógeno del primer ligando; ambas fosfinas se ubican en posición *cis*. La longitud de enlace entre los átomos de rutenio con los de nitrógeno, fósforo y cloro son similares entre sí, habiendo pequeñas diferencias comparando entre átomos. Los ángulos N-Ru-P presentan diferencias entre sí, dando como resultado una estructura octaédrica irregular. Esta información, concordante con la obtenida en espectroscopia de RMN (^1H y ^{31}P), señala la presencia de un único compuesto. En la figura 14 y tabla 8, se pueden observar el ORTEP y los datos cristalográficos para el compuesto (2a).

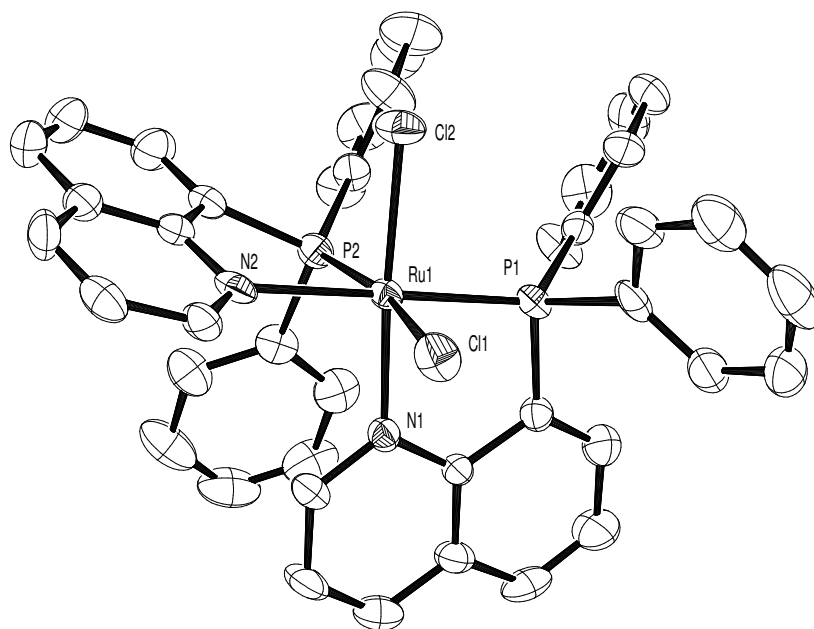


Figura 14.- ORTEP para el compuesto $[\text{Ru}(\text{Ph}_2\text{Pquin})_2\text{Cl}_2]$ (2a)

Ru(1)-N(1)	2.087(5)
Ru(1)-N(2)	2.204(5)
Ru(1)-P(1)	2.2410(17)
Ru(1)-P(2)	2.2465(18)
Ru(1)-Cl(1)	2.4284(16)
Ru(1)-Cl(2)	2.4767(17)
N(1)-Ru(1)-P(1)	83.42(14)
N(2)-Ru(1)-P(2)	80.06(15)

Tabla 8.- Longitudes de enlace [Å] y ángulos [°] para [Ru(Ph₂Pquin)₂Cl₂] (2a)

Al analizar los resultados para el compuesto [Ru(Ph₂Pquin)₂Cl₂], se puede observar que la configuración obtenida es del mismo tipo *cis*-cloro *cis*-fosfina que el compuesto [Ru(Ph₂PNHpy)₂Cl₂], con pequeñas diferencias. Uno de los ángulos de enlace N-Ru-P es un más amplio que el ángulo de enlace del otro ligando. El anillo aromático doble de la P-quinolina presenta cierta tensión al coordinar con el centro metálico, además de ser grupos voluminosos. Los enlaces Ru-P (1 y 2) y Ru-Cl (1 y 2) son aproximadamente iguales entre sí, aunque la distancia Ru-N y los ángulos de enlace son distintos, dando a lugar a un octaedro ligeramente distorsionado. De la misma manera que el compuesto anterior se presenta solamente un único compuesto.

En resumen, la difracción de rayos X para ambos complejos indica que, en ambos, uno de los átomos de fósforo se ubica en una posición *trans* a un ligando cloro, mientras que el átomo de fósforo del segundo ligando se encuentra en posición *trans* respecto al átomo de nitrógeno del primer ligando.

5.3. Cromatografía de gases acoplada a masa (GC-MS) y análisis elemental.

Los tres compuestos de rutenio (II) preparados fueron estudiados mediante análisis elemental y espectrometría de masas, cuyos resultados se muestran en la tabla 9:

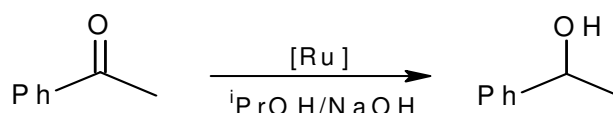
Análisis elemental para (1a)		
Cálculo para $C_{36}H_{32}Cl_2N_2P_2Ru$		
Átomo	Calculado (%)	Encontrado (%)
C	59,51	59,30
H	4,44	4,35
N	3,86	3,70
ESI-MS (m/z): $[M-Cl]^+ = 691,0769$ (calculado para $[C_{36} H_{32} ClN_2 P_2 Ru]^+ 691,0774$). Rendimiento 85%		
Análisis elemental para (2a)		
Cálculo para $C_{42}H_{32}Cl_2N_2P_2Ru$		
Átomo	Calculado (%)	Encontrado (%)
C	63,16	62,70
H	4,04	3,90
N	3,51	3,20
ESI-MS (m/z): $[M-Cl]^+ = 763,0808$ (calculado para $[C_{42} H_{32} ClN_2 P_2 Ru]^+ 763,0775$). Rendimiento 85%		
Análisis elemental para (3a)		
Cálculo para $C_{34}H_{30}N_4Cl_2P_2Ru$		
Átomo	Calculado (%)	Encontrado (%)
C	47,18	47,30
H	3,49	3,01
N	6,47	6,60
ESI-MS (m/z): $[M-Cl]^+ = 708,0912$ (calculado para $[C_{34} H_{30} ClN_2 P_2 Ru]^+ = 708,1425$). Rendimiento 65%		

Tabla 9.- Resultados del análisis elemental para los compuestos de rutenio (II).

El análisis elemental y de espectrometría de masa muestra resultados muy cercanos a los datos calculados, dando consistencia a lo planteado anteriormente sobre el éxito de la síntesis de los compuestos de rutenio diseñados.

5.4. Reacciones de transferencia de hidrógeno utilizando como catalizadores los compuestos de Ru (II) con ligandos P-N.

5.4.1. Estudio catalítico de la reacción de reducción de acetofenona mediante transferencia de hidrógeno.



La reacción de transferencia de hidrógeno entre la acetofenona y el isopropanol, para dar 1-feniletanol, es utilizada en este trabajo como reacción de prueba para estudiar la actividad catalítica que pudieran desarrollar los compuestos de Ru(II) y para validar la metodología de trabajo. Los resultados son mostrados en la tabla 10. Se puede observar el avance de las reacciones realizadas de manera gráfica en la figura 15.

Compuesto/ Tiempo (min)	5	10	30	60	120	180
(1a)	4,60	11,28	28,41	48,49	66,43	73,38
(2a)	0,94	3,05	10,13	19,82	43,10	55,47
(3a)	16,03	32,79	65,41	82,66	89,93	90,95

Tabla 10.- Porcentajes de conversión de la reacción de transferencia de hidrógeno en acetofenona, relación sustrato:catalizador 1000:1, base:catalizador 24:1.

Un parámetro importante, que indica la actividad catalítica de un compuesto de manera explícita, es el *Turnover of Frequency* o TOF. El TOF es la cantidad de moléculas (o moles) que es capaz de catalizar una molécula o mol de catalizador transcurrido cierta cantidad de tiempo. A modo de comparación, se calculó el TOF para los tres compuestos de Ru(II) tomando como datos la conversión transcurrida 3 horas de reacción. Estos valores se muestran en la tabla 11.

Compuesto	TOF (3h)
(1a)	243
(2a)	183
(3a)	303

Tabla 11.- *Turnover of Frequency* (TOF, h^{-1}) para la reacción de hidrogenación de acetofenona, calculado a las 3 horas de reacción.

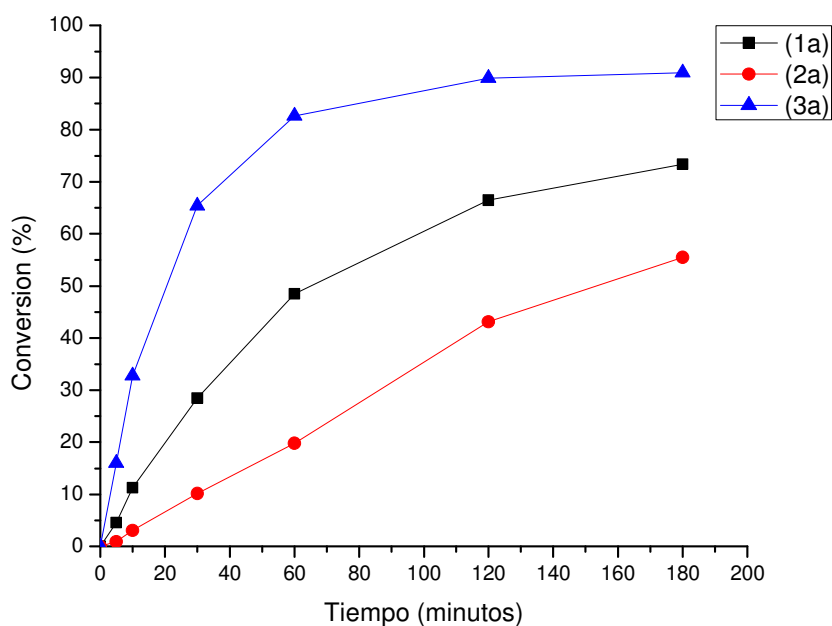


Figura 15.- Avance de la conversión en la reacción de hidrogenación de acetofenona.

Los datos obtenidos en esta prueba catalítica muestran que el compuesto (3a) posee una mayor actividad a las 3 horas de transcurrida la reacción, con una conversión del 90% y mostrando un TOF de 303 h^{-1} . Esto se podría explicar debido a la presencia de un protón ácido (N-H), el cual podría favorecer la interacción del sustrato y el alcoholador de hidrógeno con la esfera de coordinación del metal, tal como se ha propuesto anteriormente para este tipo de reacción [17].

Para optimizar la reacción, se realizaron pruebas catalíticas para estudiar el efecto de la base sobre la reacción catalítica. En primera instancia se aumentó la relación de la base NaOH desde 24:1 a 40:1, 48:1 o incluso 100:1, prácticamente saturando el solvente. Estos resultados se pueden observar en la tabla 12.

Catalizador/ Tiempo (min)	(1a)	(2a)	(3a)	(3a)
Base (relación)	NaOH (40:1)	NaOH (48:1)	NaOH (48:1)	NaOH (100:1)
60	22,72	33,74	49,47	72,79
120	37,01	52,08	59,37	79,33

Tabla 12.- Porcentajes de conversión de la reacción de transferencia de hidrógeno en acetofenona utilizando los compuestos preparados a distintas concentraciones de base.

También se probó la actividad catalítica del compuesto (1a) cambiando la base a tertbutóxido de potasio, una base más fuerte que el hidróxido de sodio. Los resultados de esta prueba se muestran en la tabla 13, incluyendo además a modo de comparación los resultados catalíticos del compuesto (1a) utilizando NaOH en relación 24:1.

Catalizador/ Tiempo (min)	(1a)	(1a)	(1a)
Base (relación)	NaOH (24:1)	Tert-butóxido (24:1)	Tert-butóxido (40:1)
30	28,41	34,52	20,86
60	48,49	47,43	34,05
120	66,43	-	55,69

Tabla 13.- Resultados de pruebas catalíticas utilizando el compuesto (1a) y tertbutóxido de sodio en relaciones 24:1 y 40:1.

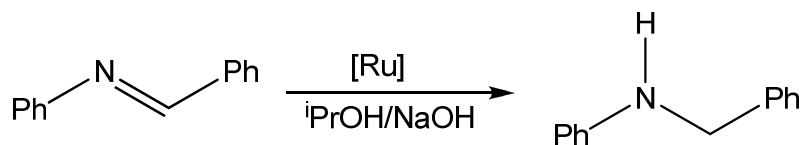
El uso de una relación mayor de base, o cambiando ésta por una de un mayor poder ionizante, produce un efecto negativo en la conversión usando los catalizadores (1a) y (3a). Esto se puede deber a que la base podría neutralizar el protón ácido presente en los catalizadores (HC-H y N-H respectivamente), inhibiendo el efecto catalizador de éstos; esto recibe apoyo al utilizar el catalizador (2a) (que carece de este protón), que

aumenta su conversión al aumentar la relación base:catalizador, lo cual aumentaría la generación de hidruros catalíticamente activos.

Al utilizar otra base (tertbutóxido de potasio), en la misma relación base/catalizador (24:1), los resultados son similares a los obtenidos utilizando NaOH, mientras que al utilizar una relación mayor la conversión baja. En este caso la naturaleza de la base no afecta considerablemente a la actividad catalítica, sino que más bien su relación al igual que en el caso anterior del NaOH.

Los tres compuestos sintetizados muestran, en general, una buena actividad catalítica (entre 55 a 91%) transcurridas las 3 horas de reacción utilizando las condiciones establecidas. Con estos resultados podemos dar como válido el método de reacción y podemos proceder a probarla en la reducción de iminas.

5.4.2. Estudio catalítico de la reducción de n-bencilidenanilina a través de la reacción de transferencia de hidrógeno.



Esta reacción, a diferencia de la anterior, está muy poco estudiada a pesar del interés que pueda despertar debido al valor que podrían tener sus productos. Para ello se utilizó el método optimizado de reacción, aunque se redujo la relación de sustrato de 1000:1 a 200:1, principalmente por disponibilidad de sustrato y la dificultad de solubilizarlo debidamente en isopropanol. Los resultados se muestran en la tabla 14; así mismo el avance de la reacción se puede ver gráficamente en la figura 16.

Catalizador/Tiempo (min)	5	10	30	60	120	180
(1a)	1,83	13,44	68,43	89,41	96,47	100,00
(2a)	10,76	32,33	86,62	96,82	98,77	100,00
(3a)	9,18	12,33	26,25	45,77	77,77	91,17

Tabla 14: Porcentajes de conversión en la reducción de n-bencilidenanilina utilizando los compuestos sintetizados, usando una relación sustrato catalizador de 200:1.

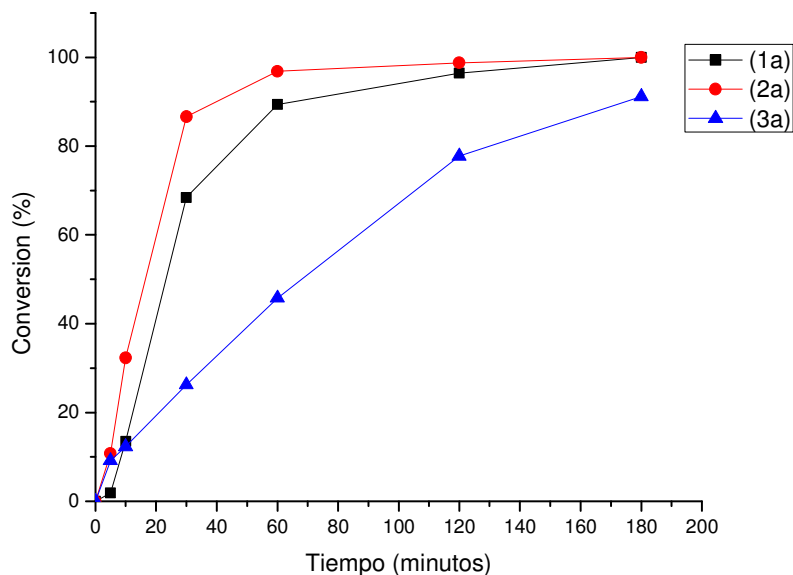


Figura 16.- Evolución de la conversión en la reacción de hidrogenación de n-bencilidenanilina usando una relación sustrato catalizador de 200:1.

A diferencia de la prueba catalítica con acetofenona, el mejor catalizador de la serie en la reducción de n-bencilidenanilina mediante transferencia de hidrógeno es el compuesto $\text{RuCl}_2(\text{Ph}_2\text{Pq}\eta\text{-}\kappa^2\text{P,N})_2$ (2a), el cual muestra una conversión de 96,82% transcurrida una hora de reacción; con los tres catalizadores se obtuvieron conversiones entre un 91 y 100% transcurridas tres horas de reacción, muy por encima de las pruebas catalíticas realizadas previamente con el sustrato acetofenona.

Luego se procedió a estudiar el catalizador (2a) con una mayor relación sustrato:catalizador, variando de 400:1 a 1000:1 (tabla 15) con el objetivo de estudiar el efecto del sustrato sobre el catalizador. La figura 17 muestra el avance gráfico de esta prueba.

Relación/Tiempo (min)	60	120	180
400/1	98,95	99,15	99,44
600/1	98,78	99,27	99,42
1000/1	75,04	94,47	98,00

Tabla 15: Porcentajes de conversión de reducción de n-bencilidenanilina utilizando el compuesto (2a), con distintas relaciones sustrato:catalizador.

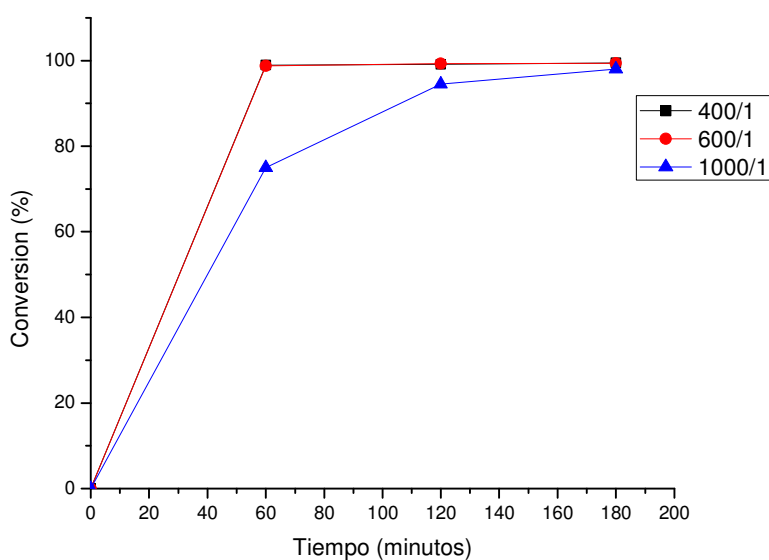


Figura 17.- Comparación gráfica de la reacción de hidrogenación de n-bencilidenanilina utilizando el compuesto (2a) y distintas concentraciones de sustrato.

Se puede observar un pequeño descenso en las conversiones utilizando una relación mucho mayor a las anteriores (1000:1), explicado quizás por un efecto de saturación por coordinación del sustrato con el catalizador. De todas maneras el rendimiento catalítico del compuesto (2a) sigue siendo sobresaliente al utilizar estas relaciones sustrato:catalizador.

No existe planteado un mecanismo definido para poder explicar este tipo de resultados. Abdur-Rashid y colaboradores obtuvieron resultados cercanos al 100% luego de 12 horas de reacción bajo condiciones de reacción similares [9].

La naturaleza del sustrato imina, en cierta manera similar a la de los ligandos (donores π), podría sugerir una reacción de esfera interna, en donde el sustrato debe coordinarse con el centro metálico para así poder realizar la transferencia de un hidruro hacia el doble enlace de la imina. La configuración *cis*-cloro *cis*-fosfina, predominante en los análisis tanto de RMN como de rayos X en los compuestos (1a) y (2a) (ambos con una elevada conversión, con un TOF entre 243 y 303 h⁻¹ calculado a las 3 horas de reacción), podría teóricamente facilitar la coordinación del sustrato y el hidrógeno con el centro metálico (considerando que los ligandos cloro salen fácilmente de la esfera de coordinación), dejando un espacio para que coordine el sustrato. En cambio, en el compuesto (3a) se hace presente por síntesis los dos isómeros (de acuerdo a los resultados de RMN). El isómero *trans*, si se considera la explicación anterior, presentaría poca a nula actividad catalítica. De todas maneras, al agregar tanto el isómero *cis* como el *trans* hacen que el isómero *cis* del compuesto (3a) se encuentre en menor cantidad (comparándolo con los otros dos compuestos de la serie), bajando su actividad catalítica de manera considerable, manteniendo aun así una conversión más que aceptable. El compuesto (2a), al poseer el ligando P-quinolina (menos lábil que los otros dos ligandos, más rígido, mayor capacidad electrodonora π), ayudaría a la coordinación del sustrato con el centro metálico de mejor manera que el ligando PN-H del compuesto (1a).

5.4.3. Estudio catalítico de la reducción de distintos sustratos imina a través de la reacción de transferencia de hidrógeno.

También se procedió a estudiar la efectividad catalítica de los tres compuestos sobre otros sustratos imina, como una forma de investigar el efecto que tendría reemplazar grupos funcionales del sustrato. Los sustratos utilizados fueron n-bencilidenmetilamina, n-benciliden-tertbutilamina y benzofenonaimina (figura 18), con relación sustrato:catalizador 200:1. En la tabla 16 se muestran los resultados de la prueba catalítica utilizando el sustrato n-bencilidenmetilamina. El avance gráfico de esta reacción se puede observar en la figura 19.

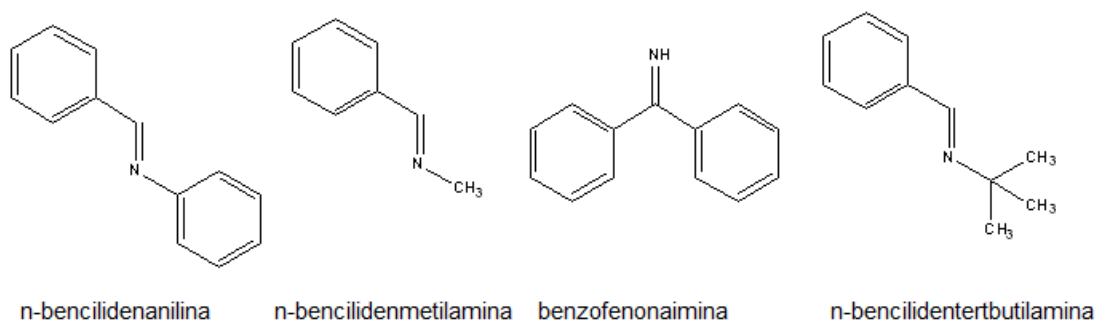


Figura 18.- Substratos imina utilizados en este trabajo.

Catalizador/ Tiempo (horas)	1	2	3	4	5
(1a)	13,87	17,39	18,69	21,46	22,08
(2a)	70,91	84,14	94,08	95,47	97,56
(3a)	19,62	35,12	52,06	55,38	63,03

Tabla 16.- Porcentajes de conversión de reducción de n-benzilidenmetilamina utilizando los compuestos sintetizados.

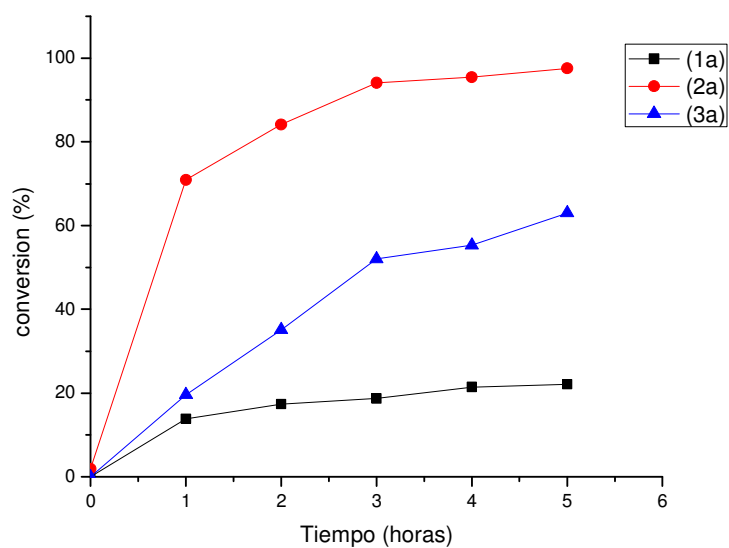


Figura 19.- Evolución de la reacción de hidrogenación de n-benziliden-metilamina

Los resultados de la reducción de la n-bencilidenmetilamina indican que el catalizador $\text{RuCl}_2(\text{Ph}_2\text{Pq}\eta\text{-}\kappa^2\text{P,N})_2$ (2a) sigue siendo el mejor en la reacción, con una alta conversión transcurrida una hora de reacción, pero bajando notablemente el rendimiento con los otros dos catalizadores. Este cambio podría deberse al reemplazar el grupo fenilo por un grupo metilo. El cambio en la naturaleza electrónica del substrato (el metilo es un grupo dador σ) podría afectar en la coordinación del ligando con el centro metálico. También está el hecho de que el grupo metilo posee un impedimento estérico no menor, debido a la libre rotación de los átomos de hidrógeno (en contraste con el anillo aromático que es plano), lo que afectaría también a la posible coordinación del substrato.

Otro substrato utilizado en la reacción de hidrogenación de iminas fue el n-bencilidentertbutilamina. En este caso no hubo conversión con ninguno de los compuestos utilizados en este trabajo. Otra vez, la presencia de un grupo fuertemente dador σ como es el tertbutil podría afectar el cómo el ligando se coordina con el centro metálico para poder así llevar a cabo la transferencia de hidrógeno. Además, el grupo tertbutil posee un impedimento estérico mucho mayor que el grupo metil del substrato n-benciliden-metilamina o los anillos fenilo de la n-bencilidenanilina, lo cual podría afectar el mecanismo de transferencia de hidrógeno de los compuestos de rutenio.

Un substrato interesante de estudiar es la benzofenonaimina, debido a que además de poseer anillos bencílicos como la n-bencilidenanilina, el grupo imino se ubica de la misma manera que la acetofenona (los dos anillos ubicados en posición *cis*).

Catalizador/Tiempo (horas)	1	2	3	4	5
(1a)	6,64	9,31	10,76	12,24	12,62
(2a)	5,77	6,78	7,86	9,22	9,51
(3a)	24,15	49,34	76,67	91,61	--

Tabla 15.- Porcentajes de conversión de reducción de benzofenonaimina utilizando los compuestos sintetizados.

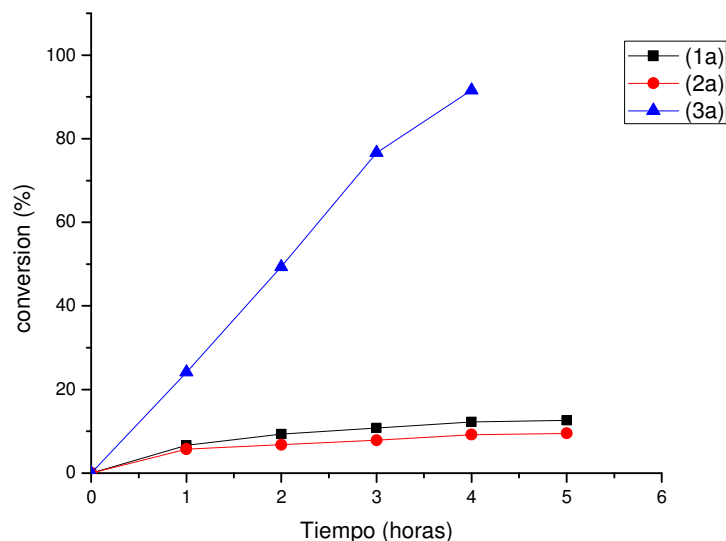


Figura 20.- Evolución de la reacción de hidrogenación de benzofenonaimina.

Los resultados de conversión del sustrato benzofenonaimina son aún más interesantes. El compuesto que muestra mejores conversiones en la hidrogenación de benzofenonaimina es el $\text{RuCl}_2(\text{Ph}_2\text{PNHpy-}\kappa^2\text{P,N})_2$ (3a). Las conversiones obtenidas con los otros dos compuestos de rutenio son notablemente bajas. Esto podría deberse al impedimento estérico del sustrato, que afectaría la reacción con ligandos voluminosos como la P-quinolina. También podría deberse a la coordinación del sustrato con el centro metálico, el cual actuaría a manera de ligando, envenenando el compuesto mediante la formación de un complejo estable debido a una mayor capacidad electrodonora π . Otra explicación la podría dar la configuración del sustrato, con los dos anillos aromáticos ubicados de la misma forma que la acetofenona, lo que podría conducir a un mecanismo de reacción similar (y podría explicar por qué el compuesto 3a es el mejor en su hidrogenación).

En la tabla 16 se muestra un resumen de los valores del TOF de los compuestos empleados como catalizadores frente a los sustratos imina utilizados en este trabajo.

	TOF (1h)	TOF (4h)	TOF (4h)
	n-bencilidenanilina	n-bencilidenmetilamina	Benzofenona imina
(1a)	178	43	25
(2a)	194	191	18
(3a)	92	111	183

Tabla 16.- *Turnover of frequency* (TOF) para las reacciones de hidrogenación de distintas iminas utilizando los compuestos de rutenio (II). En paréntesis se encuentra el tiempo (horas) utilizado para el cálculo de cada frecuencia.

En esta tabla queda más clara la actividad de cada catalizador frente a los distintos sustratos imina utilizados. En el caso de los sustratos n-bencilidenanilina y n-bencilidenmetilamina el compuesto (2a) obtiene altas frecuencias de conversión (comparados a la misma concentración de sustrato), mientras que el compuesto (3a) posee una actividad catalítica superior a los otros dos compuestos cuando se trata de la hidrogenación de benzofenonaimina.

6. Conclusiones

- Se sintetizaron los complejos metálicos $\text{RuCl}_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{Py}-\kappa^2\text{P,N})_2$, $\text{RuCl}_2(\text{Ph}_2\text{Pqn}-\kappa^2\text{P,N})_2$ y $\text{RuCl}_2(\text{Ph}_2\text{PNHPy}-\kappa^2\text{P,N})_2$, con rendimientos entre un 65 a 85%. Los compuestos fueron caracterizados exitosamente utilizando técnicas de RMN de ^1H y ^{31}P , difracción de rayos X, análisis elemental y espectrometría de masas acoplada a un cromatógrafo de gases (GC-MS).
- Para analizar el potencial catalítico se estudió la actividad de los compuestos preparados, primeramente, en la hidrogenación de acetofenona, obteniéndose buenos resultados que avalaron el uso posterior de ellos en la reducción de iminas. El compuesto $\text{RuCl}_2(\text{Ph}_2\text{PNHPy}-\kappa^2\text{P,N})_2$ fue el que mostró mayor actividad catalítica de la serie, explicado por la presencia del protón ácido N-H que ayudaría en la hidrogenación del sustrato, favoreciendo su actividad de acuerdo a los mecanismos planteados por Noyori y otros.
- Los compuestos de Ru (II) utilizados en la reducción de n-bencilidenanilina mostraron excelentes resultados catalíticos, con el compuesto $\text{RuCl}_2(\text{Ph}_2\text{Pqn}-\kappa^2\text{P,N})_2$ con una mayor actividad con respecto a la serie. Esto se podría explicar por un supuesto mecanismo de esfera interna, el cual no ha sido debidamente justificado por la literatura.
- Los resultados de la reducción de la n-bencilidenmetilamina y la nula conversión con el sustrato n-benciliden-tert-butilamina podrían ayudar a sugerir de un mecanismo de esfera interna; mientras, las conversiones obtenidas con el sustrato benzofenona imina indican que la configuración del sustrato también influye en el mecanismo de reacción, obteniéndose resultados que se acercan más a la hidrogenación de acetofenona que a la reducción de iminas.
- El diseño de, tanto los ligandos como de los compuestos de rutenio (II) mostraron, ser importantes a la hora de realizar pruebas catalíticas en la reducción de n-bencilidenanilina. Comparando nuestros resultados con aquellos obtenidos por otros autores se obtuvieron excelentes conversiones cercanas al 100%, con apenas una hora de reacción para el compuesto más activo, y 3 horas de reacción para el resto de la serie.

7. Bibliografía

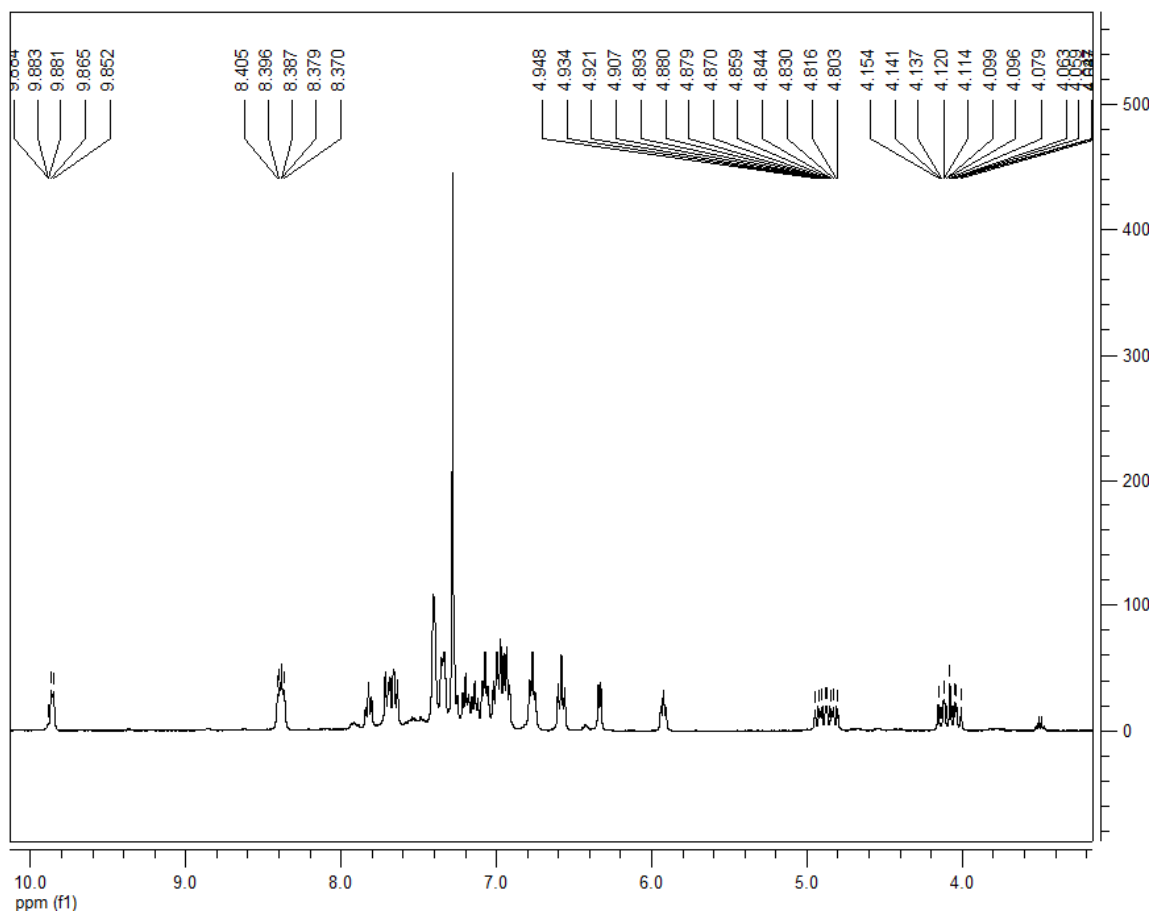
1. P.V.N.M. Van Leewen en *Homogeneous Catalysis*, Kluwer Academic Publisher, **2004**, pág. 6.
2. D. Evans, J.A. Osborn, F.H. Jardine, G. Wilkinson, *Nature*, **1965**, 32, 265.
3. J.C. Bayón, J.A. Dupont, P.T. Gomes, S.A. Moya, L.A. Oro, M. Rosales, R. Sánchez-Delgado, E.N. Dos Santos, E. Sola, H. Torrens. *Fundamentos y aplicaciones de la catálisis homogénea*, **2000**, Edts. E. Sola, L.A. Oro, pág. 48.
4. R. Sariego, L. Farías, S.A. Moya. *Polyhedron*, **1997**, 16, 3847 – 3850.
5. R. Noyori, T. Ohkuma, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 40 – 73.
6. S. Gladioli, E. Alberico, *Transition metals for organic synthesis*, Wiley – VCH, Weinheim, **2004**, 2, 145.
7. B.R. James, *Catal. Today*, **1997**, 37, 209.
8. H.U. Blaser, *Adv. Synt. Catal.*, **2002**, 17, 344.
9. K. Abdur-Rashid, W. Jia, X. Chen, R. Guo, C. Sui-Seng, D. Amoros, A.J. Loughb, *Dalton Trans.*, **2009**, 8301 – 8307.
10. N. Menashe, Y. Shvo, *Organometallics*, **1991**, 10, 3885.
11. C.P. Casey, S.W. Singer, D.R. Powell, R.K. Hayashi, M. Kavana. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 1090.
12. W.L. Armarego, D.D. Perrin, D.R. Perin. *Purification of Laboratory Chemicals*. Perganon Press, **1966**.
13. A. Njie Jiménez. *Síntesi i caracterizació de complexos de Ruteni (II)-ciclopentadienil amb lligands P-,N- donadors. Aplicació en catàlisi homogènia*. Tesis de Master en Experimentació Química, Departament de

Química, Universitat Autònoma de Barcelona, **2008**.

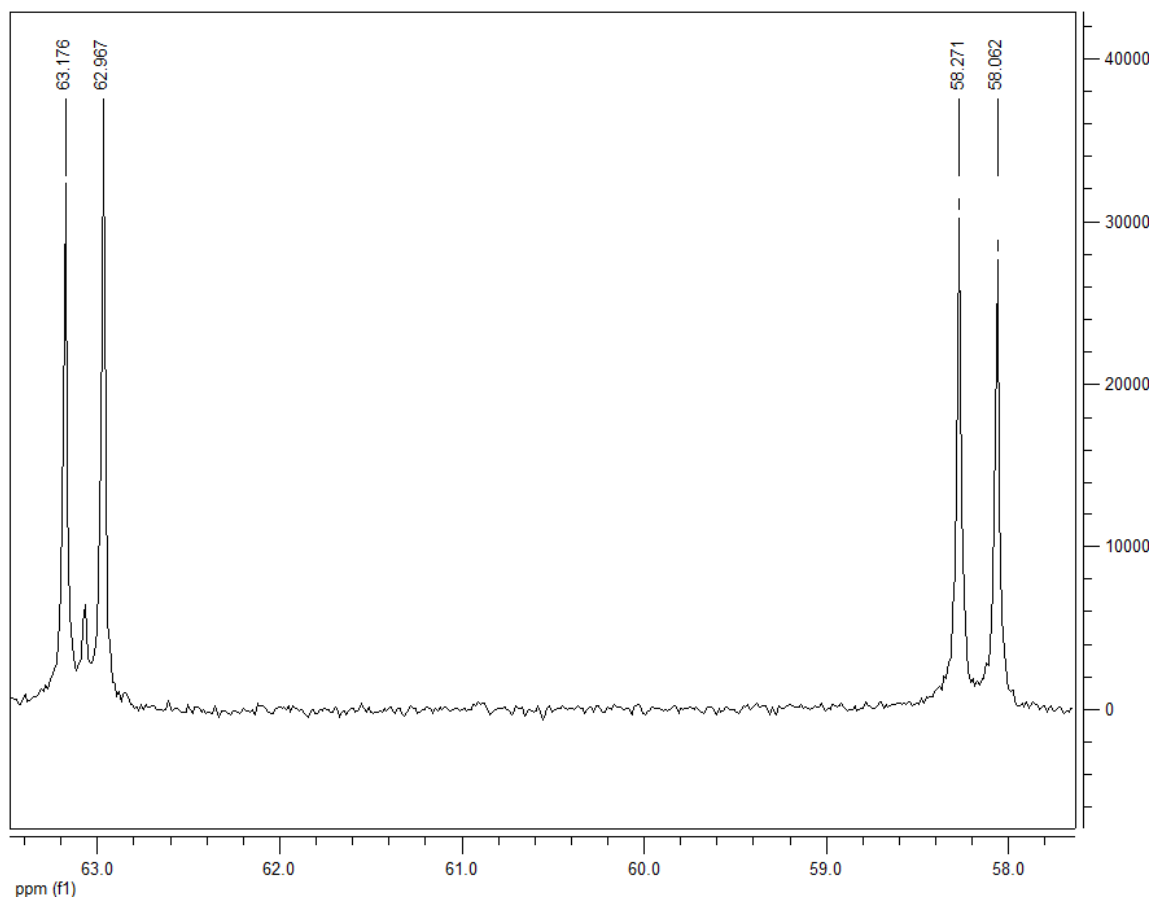
14. *Synthesis of Organometallic Compounds: A Practical Guide*. Edited by S. Komiya. Ed. John Wiley & Sons, **1997**, pág 196.
15. G. Lavigne, N. Lugan, M.A. Luquin, R. Mathieu, E. Mothes, S. Sentets. *Organometallics*, **2008**, 27, 1193 – 1206.
16. C. Zuñiga, S.A. Moya, M. Fuentealba, B. Aranda, P. Aguirre, *Inorg. Chem. Comm.*, **2011**, 14, 964-967.
17. P. Aguirre, C. Lagos, S.A. Moya, C. Zuñiga, C. Vera-Oyarce, E. Sola, G. Peris, J.C. Bayon, *Dalton Trans.*, **2007**, 46, 5419 – 5426.

ANEXO: Espectros de RMN ^1H y ^{31}P para los compuestos preparados.

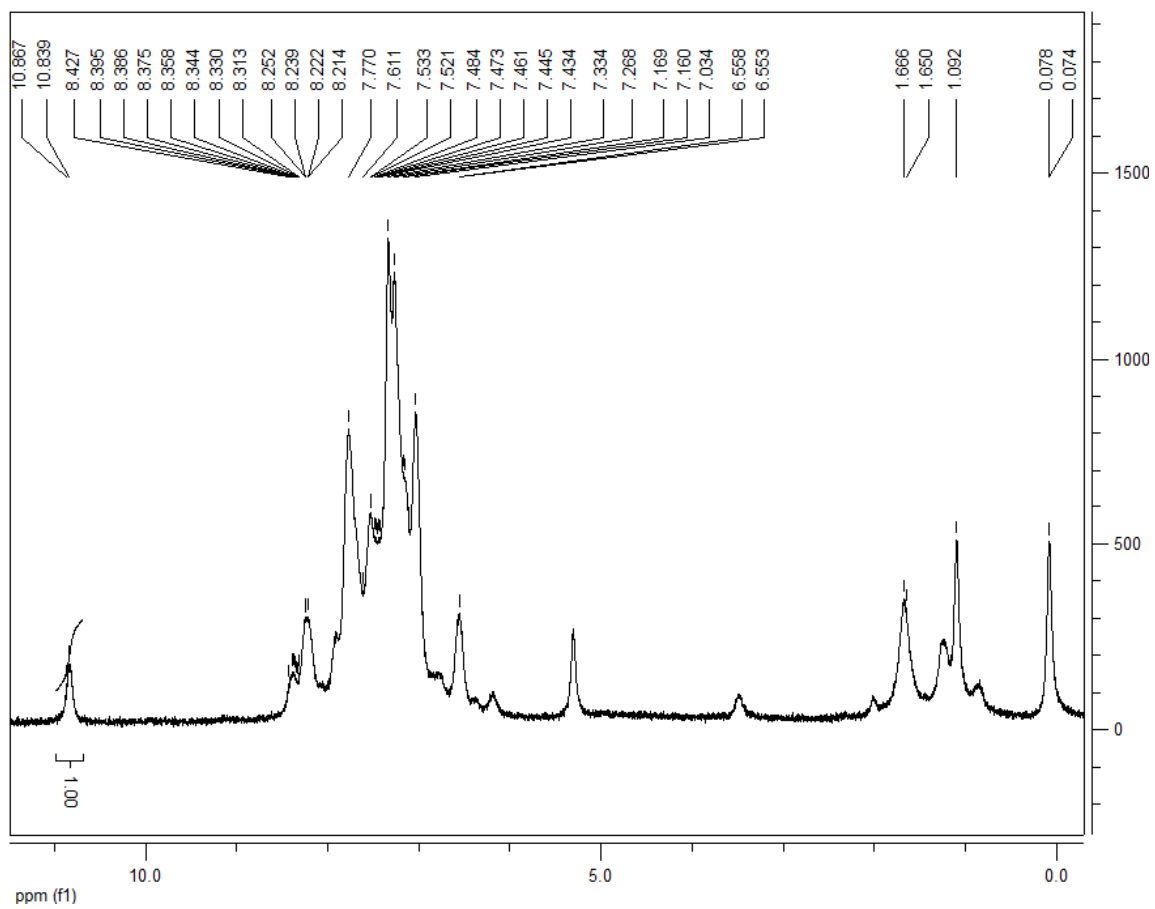
Espectro de RMN- ^1H para el compuesto $\text{RuCl}_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{Py-}\kappa^2\text{P,N})_2$ (1a)



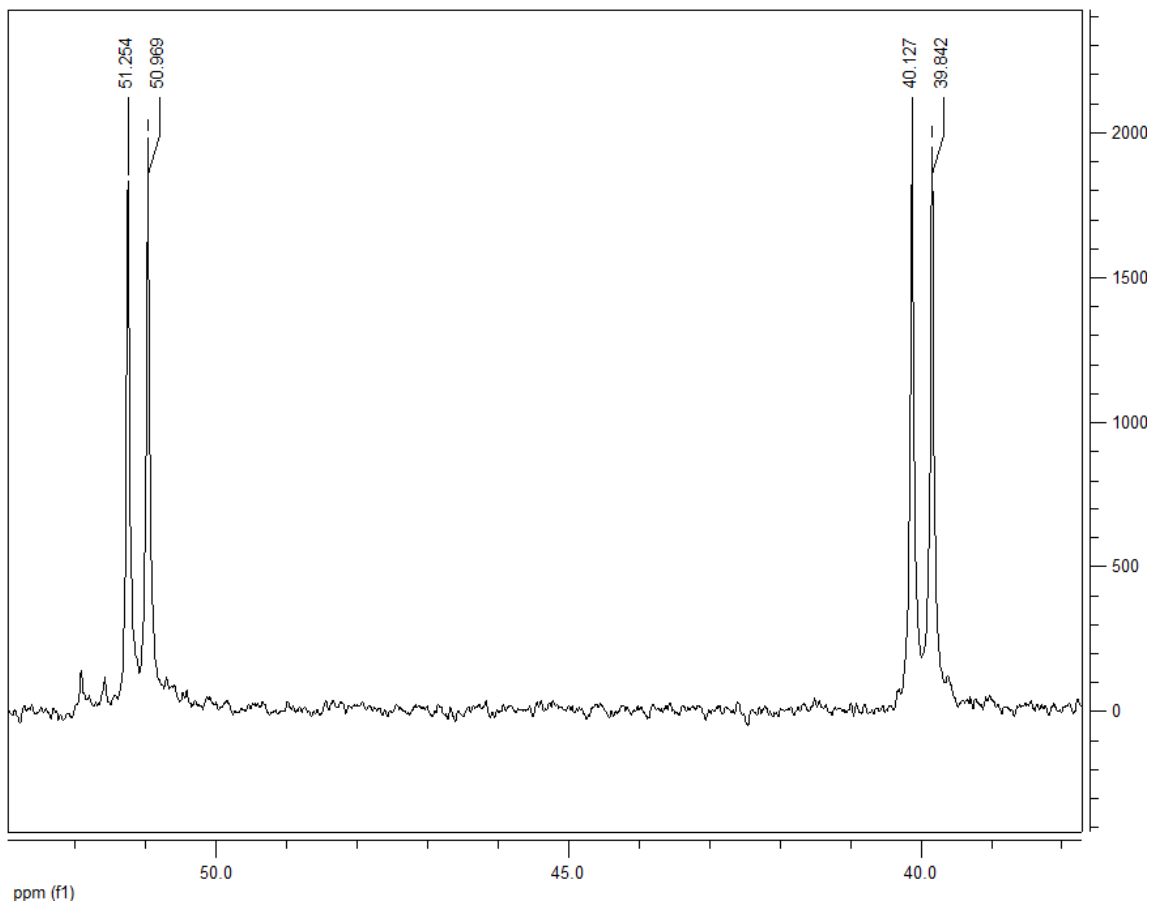
Espectro de RMN-³¹P para el compuesto RuCl₂(Ph₂PCH₂Py-κ²P,N)₂ (1a)



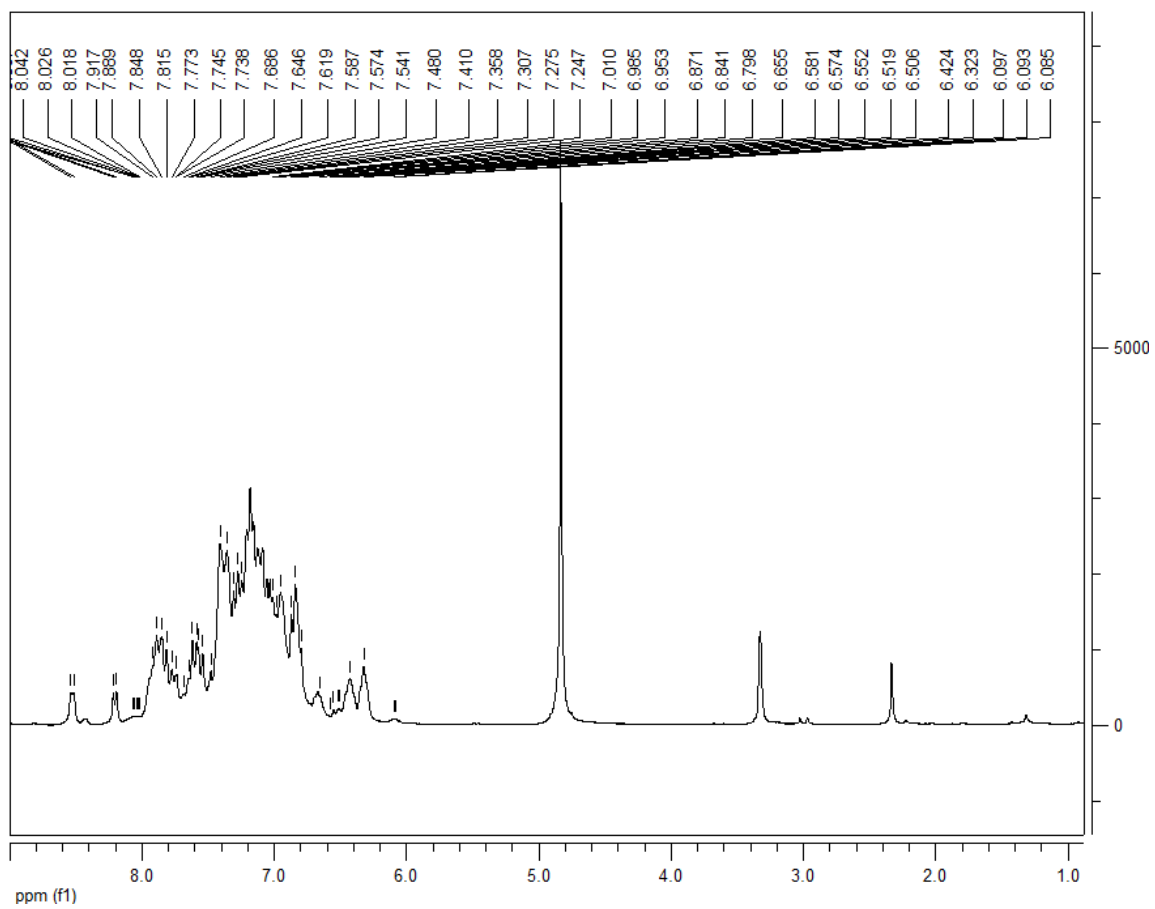
Espectro de RMN-¹H para el compuesto RuCl₂(Ph₂Pqn-κ²P,N)₂ (**2a**)



Espectro de RMN-³¹P para el compuesto RuCl₂(Ph₂Pqn-κ²P,N)₂ (**2a**)



Espectro de RMN-¹H para el compuesto RuCl₂(Ph₂PNHpy-κ²P,N)₂ (**3a**)



Espectro de RMN-³¹P para el compuesto RuCl₂(Ph₂PNHpy-κ²P,N)₂ (**3a**)

