



Universidad de Chile  
Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas.  
Departamento de Química Inorgánica y Analítica.

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS DE RUTENIO (II)  
CON LIGANDOS FÓSFORO-NITRÓGENO Y SU USO COMO  
CATALIZADORES EN HIDROGENACIÓN DE IMINAS**

**Tesis para optar al Título de Químico.**

PAMELA ALEJANDRA LOYOLA CORTÉS  
Profesor Guía: Dr. Pedro Abel Aguirre Álvarez

Santiago, Chile

2011

*Uno tiene en sus manos el color de su día...*

*Rutina o Estallido...*

Mario Benedetti

## Agradecimientos

Al finalizar esta etapa quisiera agradecer a mi familia, el pilar fundamental en mi vida. A mis tíos por ser como mis padres, por ser mi apoyo incondicional. A mis tías por su gran cariño y compañía. A mis primas porque han sido como mis hermanas, me han acompañado siempre en todo los momentos, buenos y malos, mis compañeras en las penas y alegrías. Gracias Mami por estar siempre conmigo, que sería de mi vida sin tu ayuda de cada día. Mamá por fin terminamos esta etapa, hemos cumplido nuestro sueño, espero la vida me permita poder devolverles todo lo que han hecho por mí...

Gracias a la vida por la maravillosa familia que me acompaña, que sería de mí sin ustedes, gracias por cada momento, por cada domingo.

A mi gente linda del laboratorio 407. Braulio gracias por todo lo que me enseñaste, por tu paciencia y por comprenderme en mis días no tan normales (casi todos), Patricio gracias por escucharme, por tener siempre una palabra de aliento, por confiar en mí y ser un buen compañero de locuras. ¡Profesor Zolezzi! siempre tenía la palabra justa para hacerme sentir mejor, una gran persona y todo un caballero.

Profe Pedro gracias por mostrarme un poco más del mundo de la química, gracias por todo lo que me enseñó, por su tiempo y paciencia, por darme ánimo en los momentos difíciles y siempre tener una solución a mis problemas. Gracias por las oportunidades y por hacer posible este trabajo.

Gracias a todos por acogerme, enseñarme, cuidarme y sobre todo por soportarme. Espero que este grupo hermoso que conocí no se disuelva nunca. Ojalá que no me olviden ni reemplacen tan fácilmente.

A las profesoras integrantes de la comisión, profesora Evgenia Spodine gracias por sus valiosos aportes Profesora Ana María Atria

A mis amigas durante estos 6 años, Paly fuiste un gran apoyo en esta universidad, quien compartía sus conocimientos y sus manzanas, junto a mis lechitas. Kary me mostraste la vida desde otra perspectiva, siempre he admirado como defiendes tus ideales, me has influenciado con tu forma de ver la vida de alguna manera. Cata pasaste a ser parte de mis días durante este último año, pero sin duda alguna has sido un gran apoyo, gracias por los buenos momentos, la fuerza y la estufa. Kennita que sería de mi vida sin ti, sin tu compañía no hubiese podido terminar esta carrera, ni siquiera encuentro las palabras para expresar cuanto te debo, eres quien ha estado incondicionalmente a mi lado, la vida me premio con tu amistad...

A mis amigas de siempre Cami y Piojo, con sus ideales y pensamientos me llevaron a escoger este camino, me hacen amar la vida y disfrutar todo lo que hago, a poner el corazón cuando algo me motiva, y gracias a nuestras innumerables conversiones siento que tengo un objetivo por cumplir en esta vida, no sólo en lo profesional, sino en cada uno de mis días.

A mis amigas lazzarianas, por todo los buenos momentos, y los no tan buenos. Cada una de ustedes me ha entregado un pedacito de sus vidas, que atesoro como inolvidables experiencias.

## Índice

	Páginas
1. Resumen	3
2. Introducción	5
3. Hipótesis	16
4. Objetivos	
4.1 Objetivo General	16
4.2 Objetivos Específicos	16
5. Procedimientos Experimentales	
5.1 Materiales y Métodos	17
5.2 Instrumental	17
5.3 Síntesis	18
5.3.1 Síntesis de Ligandos	18
5.3.2 Síntesis de Complejos	19
6. Catálisis	21
6.1 Procedimiento Catalítico	22
7. Resultados y Discusiones	
7.1 Espectroscopia IR	23
7.2 Espectroscopia RMN $^1\text{H}$ y $^{31}\text{P}$	24
7.3 Resultados Catalíticos	
7.3.1 Ensayos Preliminares para la reacción de hidrogenación de N-bencilidenanilina.	30
7.3.2 Pruebas Catalíticas efectuadas con el catalizador $[\text{Ru}(\text{PPh}_2\text{Quin})\text{H}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$ para la reacción de hidrogenación de N-bencilidenanilina.	33
7.3.3 Pruebas Catalíticas efectuadas con el catalizador $\text{Ru}(\text{NHPPH}_2\text{Pyr})(\text{PPh}_3)\text{Cl}_2$ para la reacción de hidrogenación de N-bencilidenanilina.	36

7.3.4 Pruebas Catalíticas efectuadas con el catalizador $\text{Ru}(\text{NHPPH}_2\text{Pyr})(\text{CO})_2\text{Cl}_2$ para la reacción de hidrogenación de N-bencilidenanilina.	38
7.3.5 Pruebas Catalíticas efectuadas con catalizador $\text{Ru}(\text{NHPPH}_2\text{Pyr})(\text{CO})_2\text{Cl}_2$ para la reacción de hidrogenación de N-bencilidenmetilamina.	41
8. Conclusiones	43
9. Bibliografía	44
10. Anexo	48

## 1. Resumen

Este trabajo de tesis reporta la síntesis y caracterización de compuestos de rutenio que contienen ligandos fósforo-nitrógeno. Se sintetizaron complejos de rutenio (II), conteniendo los ligandos 2,6-bis(difenilfosfinoamino)piridina y 8-(difenilfosfino)quinolina hemilábiles, los cuales fueron caracterizados a través de técnicas espectroscópicas tales como IR,  $^1\text{H}$ -RMN y  $^{31}\text{P}$ -RMN.

Los complejos sintetizados fueron evaluados como catalizadores en la reacción de hidrogenación de N-bencilidenanilina por transferencia de hidrógeno. Los compuestos  $[\text{Ru}(\text{PPh}_2\text{Quin})\text{H}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$  y  $\text{Ru}(\text{NHPPH}_2\text{Pyr})(\text{PPh}_3)\text{Cl}_2$  presentaron bajas conversiones para la hidrogenación de N-bencilidenanilina, obteniéndose conversiones del 14 %, mientras que el catalizador  $\text{Ru}(\text{NHPPH}_2\text{Pyr})(\text{CO})_2\text{Cl}_2$  alcanzó conversiones cercanas al 66%.

## Abstract

This thesis reports the synthesis and characterization of Ruthenium (II) complexes containing phosphorus-nitrogen ligands. Ruthenium complexes were synthesized with 2,6-bis(diphenylphosphino amino) pyridine and 8-(diphenylphosphino) quinoline as ligands, which were characterized by means of spectroscopic techniques, being these IR,  $^1\text{H}$ -RMN and  $^{31}\text{P}$ -RMN.

The synthesized complexes were studied as catalysts in the hydrogenation of N-benzylidenaniline reaction by hydrogen transfer.

$[\text{Ru}(\text{PPh}_2\text{Quin})(\text{H})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$  and  $\text{Ru}(\text{NHPPH}_2\text{Pyr})(\text{PPh}_3)\text{Cl}_2$  complexes displayed low conversions in the hydrogenation of N-benzylidenaniline, obtaining only conversions of 14%, on other hand the catalyst  $\text{Ru}(\text{NHPPH}_2\text{Pyr})(\text{CO})_2\text{Cl}_2$  reached conversions close to 66%.



## 2. Introducción

La química de coordinación y organometálica son dos áreas relevantes en química inorgánica; durante el último tiempo la síntesis y caracterización de este tipo de compuestos ha abarcado importantes aplicaciones en catálisis homogénea, lo cual se debe a que ésta juega un papel muy importante a nivel industrial, ya sea para la producción de sustancias químicas a grandes volúmenes como en química fina, y más aún, hoy en día, para obtener procesos con menos desechos y productos no deseados, enfocados hacia una química verde. Debido a que los catalizadores permiten lograr tales objetivos, estos resultan ser de gran beneficio y ampliamente útiles.

Un catalizador es una sustancia que cambia la velocidad con que una reacción química alcanza el equilibrio, sin consumirse; ni ser parte de los productos de ésta. Dicha sustancia se combina con los reactivos, generando nuevas vías de reacción, a través de la formación de compuestos intermediarios, facilitando así su transformación a productos.

Por lo tanto el catalizador tiene un efecto netamente cinético, facilitando reacciones termodinámicamente posibles, pero que ocurren a bajas velocidades, es decir que el efecto del catalizador es disminuir la energía de activación de la reacción total o modificar el mecanismo de reacción por el cual ocurre. <sup>[1]</sup>

Existen dos maneras diferentes en que pueden ocurrir las reacciones catalíticas, la primera es denominada catálisis heterogénea en que el catalizador se encuentra en una fase diferente a la de los reactivos, mientras que la segunda, llamada catálisis homogénea, es aquella en la cual los sustratos y los componentes catalíticos se combinan en una misma fase de reacción.

Ambos tipos actúan de manera distinta, ya sea en la interfase del catalizador, o por medio de la formación de compuestos intermediarios, respectivamente, lo cual entrega a cada mecanismo ciertas ventajas y desventajas comparativas.

La catálisis homogénea posee mayor selectividad, alta actividad y menores posibilidades de envenenamiento del catalizador, además de permitir condiciones más suaves de reacción.

Podemos contar asimismo, que este tipo de reacciones permite la posibilidad de estudiar los mecanismos de reacción, y de esta forma conocer las propiedades del catalizador.

Por el contrario, un inconveniente de la catálisis homogénea es la difícil separación del catalizador de los productos de reacción, lo cual dificulta su aplicación a nivel industrial.

Sin embargo, a pesar de esta desventaja, a lo largo de la historia se han desarrollado diversos procesos industriales en los cuales se emplean catalizadores homogéneos. Dentro de los primeros procesos catalíticos realizados podemos contar la elaboración de ácido sulfúrico, a través de un proceso denominado "*lead chamber process*" (iniciado aproximadamente el año 1750), en el cual óxidos de nitrógeno, oxidan al dióxido de azufre al trióxido de azufre; y finalmente el óxido nítrico es reoxidado por el aire a dióxido de nitrógeno. Por lo tanto, como los óxidos son reoxidados por el aire, se consideran a estos como catalizadores de la reacción. Además, como la reacción ocurre sólo en fase gaseosa, es considerada un tipo de catálisis homogénea. <sup>[2]</sup>

Probablemente el primer catalizador de aplicación industrial utilizado en solución fue el Sulfato de Mercurio, el cual se aplicó en los años veinte, para lograr la conversión de acetileno en acetaldéhid. <sup>[2]</sup>

Un segundo proceso que utilizaba la catálisis homogénea, se comenzó a emplear en los años cincuenta para la oligomerización de eteno usando complejos de cobalto. <sup>[3]</sup> Posteriormente durante los años sesenta surgieron cuatro nuevos procesos relevantes, uno de ellos fue a través de la compañía Du Pont de Nemours en que se produce el adiponitrilo, mediante hidrocianación del butadieno catalizada por un complejo de Ni<sup>0</sup>. <sup>[4]</sup> Otro proceso que se comenzó a utilizar durante el mismo período fue la carbonilación de metanol en presencia de CoI<sub>2</sub> como catalizador, en fase líquida, puesto en funcionamiento por BASF. <sup>[5]</sup> Podemos mencionar también el proceso de hidroformilación empleado por Shell, en el cual se utilizan catalizadores de cobalto. Dicho proceso se basa en el descubrimiento de Ruhrchemie quien observó que al hacer reaccionar etileno con CO y H<sub>2</sub>, con catalizadores de cobalto y torio se formaba como producto un aldehído. <sup>[4]</sup> Finalmente, otro proceso que entró en funcionamiento durante esta época es la epoxidación de propeno catalizada por complejos de molibdeno, llevado a cabo por Halcon Corporation. <sup>[6]</sup>

Desde los años setenta la cantidad de catalizadores homogéneos trascendentales fue en aumento. Surgió por medio de Monsanto la carbonilación de metanol para la producción de ácido acético, empleando un catalizador de rodio. <sup>[4]</sup> La hidroformilación de olefinas utilizado por Union Carbide empleando un catalizador de rodio, basado en el catalizador descubierto por Wilkinson. <sup>[4]</sup> Así también podemos nombrar la optimización de los procesos de olefinas que utiliza Shell y la síntesis de L-DOPA, medicamento contra la enfermedad de Parkinson, gracias a la propuesta de la compañía Monsanto, por medio de la hidrogenación asimétrica utilizando catalizadores de rodio. <sup>[4]</sup>

Es a partir de los años noventa que nace el interés de emplear estos procesos industriales, que elaboran sustancias químicas en grandes volúmenes, para llevarlos a otra área de la química como es la química fina, aprovechando los descubrimientos e investigaciones ya realizados.

Todas estas aplicaciones a nivel industrial se han basado en investigaciones y trabajos de laboratorio, en las cuales se han desarrollado los distintos tipos de reacciones catalíticas como son la epoxidación, polimerización, hidroformilación, hidrogenación catalítica, entre otras.

Cabe destacar entre los distintos tipos de reacciones, la hidrogenación catalítica; ésta consiste en que uno o más hidrógenos se adicionan a un sustrato insaturado. <sup>[1]</sup>

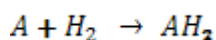


Figura 1: Esquema para la reacción de Hidrogenación.

La hidrogenación ha sido una de las reacciones de mayor estudio por mucho tiempo, debido a su importancia para la comprensión de los mecanismos con los que actúan algunos metales de transición, lo cual le ha brindado vasta aplicación ya sea en la industria farmacéutica como en agroquímica, por la posibilidad de obtener sustancias atractivas para estas áreas a través de dicho proceso. Dentro de las reacciones de hidrogenación homogénea más representativas podemos nombrar el catalizador de Wilkinson  $RhCl(PPh_3)_3$  <sup>[7]</sup>, el cual fue descubierto en el año 1965; éste complejo es utilizado para la hidrogenación de olefinas, cuya reacción es imposible sin catalizador.

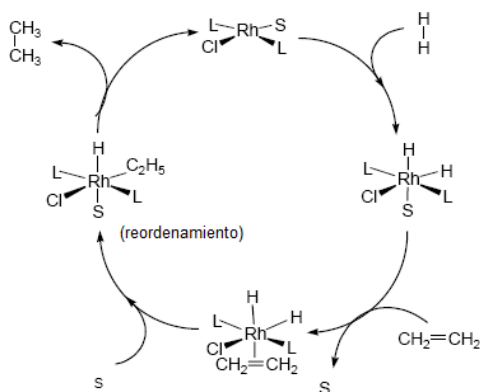


Figura 2: Esquema ciclo catalítico catalizador de Wilkinson en la reacción de hidrogenación, donde S es el solvente y L es  $PPh_3$ .

La etapa limitante del ciclo es la reacción de inserción del alqueno en el enlace Rh-H para formar el intermediario hidruro-alquilo. Este ciclo implica cambios en los estados de oxidación del rodio (I y III). El descubrimiento de este catalizador fue la base para posteriores investigaciones, ampliándolo no sólo a olefinas, sino también a cetonas, aldehídos e iminas.

La hidrogenación catalítica con complejos que contienen metales de transición, ha sido uno de los métodos más eficientes y convenientes para la preparación de aminas quirales y sus derivados, las cuales son importantes compuestos orgánicos utilizados como auxiliares quirales o intermediarios para una variedad de moléculas biológicamente activas.

Algunas de ellas han sido exitosamente aplicadas en la producción industrial de drogas quirales y agroquímicos. Uno de los ejemplos más destacados es el catalizador de iridio-*Xyliphos*, el cual es utilizado para la síntesis enantioselectiva del herbicida (*S*)-*Metolachlor*.<sup>[8]</sup>

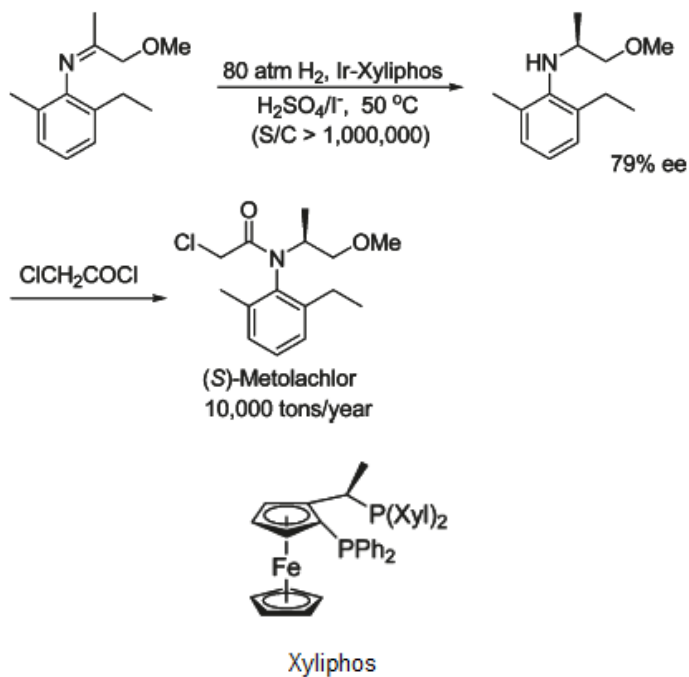


Figura 3: Síntesis Enantioselectiva de (*S*)-*Metolachlor*.

En 1974 Scorrano y colaboradores investigaron uno de los primeros catalizadores en ser descubiertos para la hidrogenación asimétrica de iminas, sintetizando un catalizador quiral de rodio, con el cual lograron obtener la amina deseada. [9]

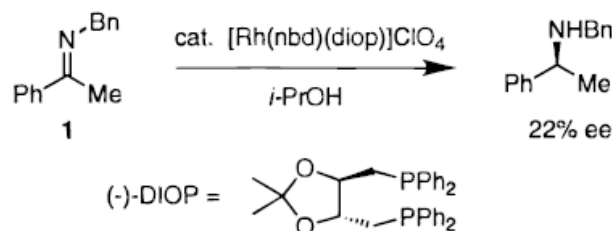


Figura 4: Hidrogenación de Iminas desarrollado por Scorrano y colaboradores.

Pero no fue hasta los años ochenta en que James y colaboradores obtuvieron un aumento en la enantioselectividad de la reacción de hidrogenación, utilizando catalizadores de rodio. Sin embargo el hecho clave para lograr incrementar la reactividad de los catalizadores se obtuvo al utilizar Ioduro de Potasio, logrando realizar esta reacción a 25°C. [9]

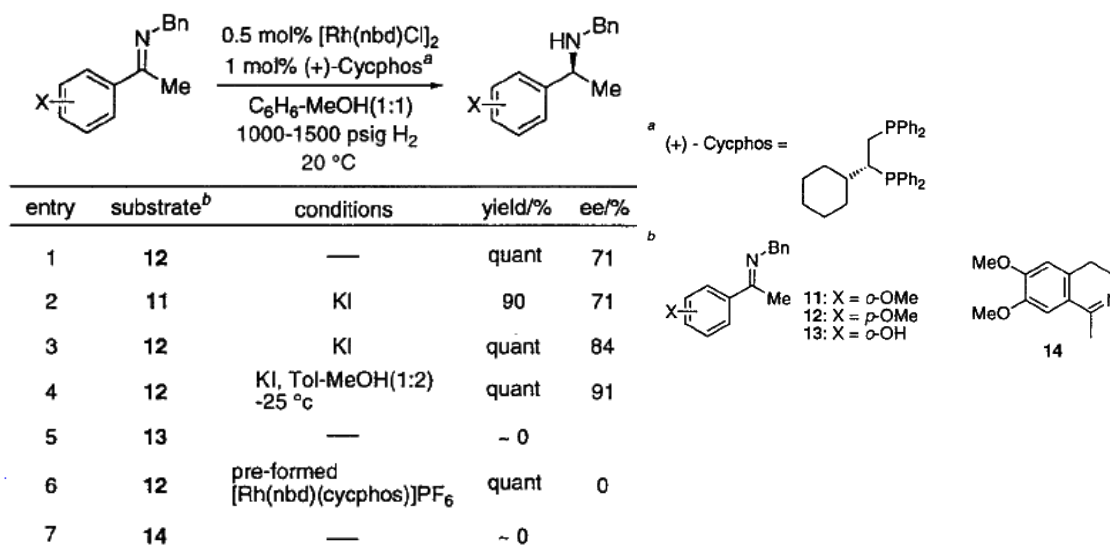


Tabla 1: Investigación de James para la de Hidrogenación Enantioselectiva catalizada por Rh.

Para que se lleve a cabo la reacción de hidrogenación es necesaria la coordinación del ligando dihidrógeno, lo cual presume la formación de un enlace de tres centros-dos electrones a partir del par electrónico implicado en el enlace  $\sigma$  H-H. La estabilidad de este tipo de enlaces depende en gran medida de la existencia de retrodonación desde los orbitales  $d$  llenos del metal a los orbitales  $\sigma^*$  del dihidrógeno. Si esta retrodonación es lo suficientemente fuerte, puede terminar rompiendo el enlace H-H, produciéndose la adición oxidante del dihidrógeno.

Por lo general el ligando dihidrógeno es muy lábil. Lo cual supone que en condiciones de hidrogenación es frecuente encontrar especies con hidrógenos coordinados, en las cuales la función del dihidrógeno es estabilizar especies insaturadas intermedias. El dihidrógeno puede ser fácilmente desplazado por otros sustratos. Sin embargo, la coordinación del sustrato depende de la estabilidad del enlace metal-hidrógeno, consecuentemente tanto el hidrógeno molecular como el catalizador son de vital importancia en la reacción.

En la búsqueda de nuevas rutas catalíticas, y con el objetivo de lograr disminuir las desventajas de la hidrogenación, como son la cantidad de desechos y de productos secundarios, además del peligro y mayor costo que implica el uso de reactores que operan bajo presión de hidrógeno, necesarios para efectuar esta reacción, fue de gran importancia desarrollar la reacción de transferencia de hidrógeno, en la cual un catalizador selectivo para un determinado sustrato transfiere hidrógeno entre el sustrato y un donante de hidrógeno. <sup>[10]</sup>



Figura 5: Esquema de la reacción de Transferencia de Hidrógeno.

Quienes marcaron un hito en la reacción de transferencia de hidrógeno fueron Noyori y colaboradores, quienes diseñaron catalizadores de complejos de rutenio eficientes para la reducción de iminas en condiciones suaves de reacción, con una mezcla de trietilamina y ácido fórmico, la cual permite obtener los productos deseados a bajo costo <sup>[11]</sup>

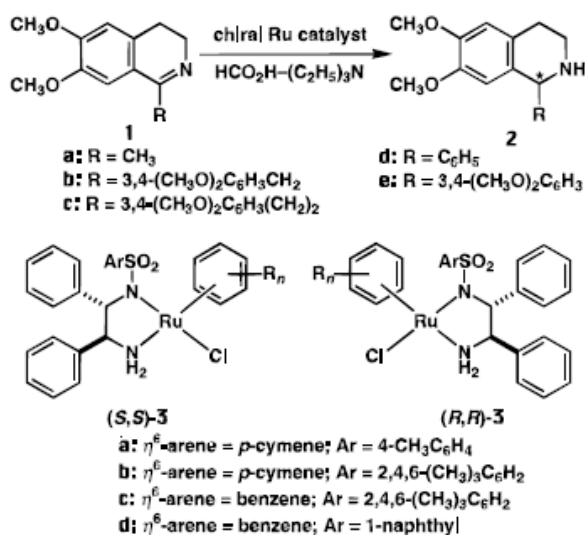


Figura 6: Transferencia de Hidrógeno desarrollado por Noyori y colaboradores.

En base a este trabajo se ha optimizado la reacción de transferencia de hidrógeno, en la cual la molécula dadora es frecuentemente el disolvente de la reacción, siendo preferentemente alcoholes primarios o secundarios, los cuales producen aldehídos y cetonas respectivamente, <sup>[12]</sup> siendo los más utilizados el ácido fórmico y el 2-propanol. Entre estos dos, es el 2-propanol el que se escoge como fuente de hidrógeno, con mayor frecuencia, puesto que es relativamente barato, estable, no afecta el pH, a diferencia del ácido fórmico y no es tóxico.

Se ha observado que las reacciones ocurren con mayor velocidad en presencia de bases como hidróxidos, cuya función es la generación de ligandos isopropóxidos, los cuales por β-eliminación dan lugar a los hidruros catalíticamente activos. <sup>[13]</sup>



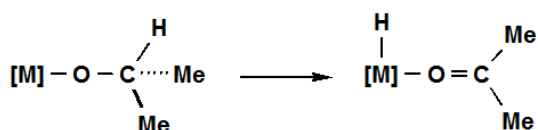


Figura 7: Esquema de la función de la base en la Transferencia de Hidrógeno.

Los mecanismos por los que actúan las reacciones de transferencia de hidrógeno no son del todo claros, y la vía por la que se desarrolla el mecanismo depende tanto del catalizador como del sustrato. Sin embargo, para los metales de transición la ruta de hidruros es la más común. Dentro de ésta existen 2 grupos principales: la vía a través de dihidruro y por medio del monohidruro.

El mecanismo de dihidruro tiene como característica que tanto el hidrógeno perteneciente al enlace C-H, como el perteneciente al enlace O-H, provenientes de la fuente de hidrógeno (como por ejemplo 2-propanol) son equivalentes después de ser transferidos al metal para formar el dihidruro. Por lo tanto ninguno de los dos hidrógenos pueden ser identificados en el sustrato. Mientras que en el mecanismo de monohidruro ambos hidrógenos de la fuente de hidrógeno pueden ser identificados luego de ser transferidos. Esto se debe a que sólo el H del enlace C-H forma el hidruro en el metal (que posteriormente será transferido al sustrato insaturado), mientras que el protón del O-H permanece como tal durante todo el proceso. Es necesario además notar que en este último mecanismo existen a la vez dos vías posibles; una de esfera interna y otra de esfera externa; en ambos mecanismos el hidruro metálico migra desde el metal al carbono carbonílico. Para el mecanismo de esfera interna la formación del monohidruro metálico desde el dador de hidrógeno puede involucrar la formación de un alcóxido con el metal de transición, seguido por una  $\beta$ -eliminación para formar el enlace M-H.

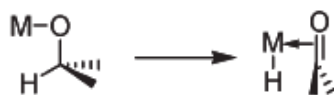


Figura 8: Mecanismo de Monohidruro que procede a través de la vía de Esfera Interna.

También puede proceder por medio del mecanismo de esfera externa si es que no ocurre la coordinación del alcohol al metal. Esto puede ocurrir de manera concertada o a través de dos pasos discretos, donde la protonación del sustrato precede a la transferencia de hidrógeno. <sup>[10]</sup>

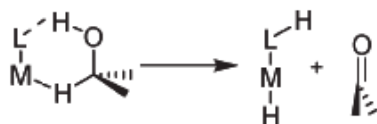


Figura 9: Mecanismo de Monohidruro que procede a través de la vía de Esfera Externa.

Específicamente en el caso de los catalizadores de rutenio no existe una ruta clara con la que operan, a diferencia de otros metales que se encuentran mayormente estudiados. Para el Ru depende en gran medida de los ligandos con que se encuentre conformado el catalizador. Es por este motivo que es de gran interés el estudio de complejos de rutenio. Además por sus características, como son un amplio rango de estados de oxidación, los complejos de rutenio son activos en las reacciones redox. Así también sus variados estados de oxidación permiten estudiar el mecanismo a través del cual opera la reacción. <sup>[14]</sup>

A pesar de los significativos progresos en las décadas pasadas, la hidrogenación de iminas sigue siendo una tarea desafiante, debido a que las iminas ricas en electrones son sustratos pobres para la hidrogenación enantioselectiva y tanto su TON (*Turnover Number*, éste da cuenta del número total de moléculas de sustrato que un catalizador convierte en producto, es decir es una medida que indica la estabilidad de catalizador). Así como su TOF

(*Turnover Frequency*, el cual muestra los moles de producto por moles de catalizador en un determinado período de tiempo, es una propiedad que da cuenta de la actividad catalítica) dan valores no muy elevados. Las iminas ricas en electrones son sensibles a la humedad, lo que provoca la hidrólisis del sustrato <sup>[8]</sup>, además que comparativamente frente a otro tipo de reactantes, las iminas llevan a productos menos exotérmicos. Cabe mencionar que las aminas resultantes de la hidrogenación son buenos ligandos, que pueden llegar a envenenar el catalizador, disminuyendo su actividad. <sup>[1]</sup>

Con todos los antecedentes reunidos, teniendo claro las ventajas que posee la transferencia de hidrógeno para la reducción de iminas, y teniendo en mente las dificultades intrínsecas de este proceso, surge la necesidad de investigar nuevas vías para la obtención de estos relevantes productos como son las aminas. Por lo tanto, resulta atractivo desarrollar en esta tesis la síntesis de complejos de rutenio (II), conteniendo ligandos fósforo-nitrógeno y emplearlos como catalizadores homogénea en hidrogenación de iminas.

### 3. Hipótesis

Los complejos de rutenio (II) con fragmentos dadores, que contienen los átomos de N y P, favorecen la formación de hidruros metálicos, siendo estas especies claves en las reacciones catalíticas de hidrogenación de iminas. Estos complejos deberían favorecer la reacción, reflejándose en elevadas conversiones en la reacción de hidrogenación de N-bencilidenanilina, propuesta para este trabajo.

### 4. Objetivos

#### 4.1 Objetivo General

- Sintetizar y caracterizar compuestos de Rutenio (II) con ligando fósforo-nitrógeno y comprobar su actividad catalítica en la reacción de transferencia de hidrógeno en iminas.

#### 4.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar los ligandos precursores 8-(difenilfosfino)quinolina y 2,6-bis(difenilfosfinoamino)piridina.
- Caracterizar los ligandos mediante técnicas espectroscópicas como son IR,  $^1\text{H}$ -RMN y  $^{31}\text{P}$ -RMN.
- Sintetizar los complejos de rutenio (II), derivados de los precursores  $\text{RuH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$ ,  $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]_n$  y  $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2$ , conteniendo los ligandos previamente sintetizados.
- Caracterizar los complejos de rutenio mediante técnicas espectroscópicas como son IR,  $^1\text{H}$ -RMN y  $^{31}\text{P}$ -RMN.
- Estudiar la actividad catalítica de los complejos sintetizados, en la reacción de hidrogenación de iminas por transferencia de hidrógeno.

## 5. Procedimientos Experimentales

### 5.1 Materiales y Métodos

Todos los solventes empleados en las síntesis de ligandos y complejos metálicos, fueron obtenidos desde Sigma-Aldrich, los cuales fueron purificados con anterioridad a su utilización según procedimientos descritos en la literatura. [15]

Así mismo los reactivos 8-cloroquinolina, 2,6-diaminopiridina, clorodifenilfosfina, trietilamina, fenillitio, tricloruro de rutenio hidratado, fueron obtenidos desde Sigma-Aldrich, siendo utilizados sin ningún proceso de purificación.

El solvente a utilizar, 2-propanol, fue adquirido a J.T. Baker. Este fue purificado según métodos obtenidos en la literatura. [15] Mientras que el sustrato N-bencilidenanilina fue comprado a Sigma-Aldrich y fue utilizado sin purificar.

### 5.2 Instrumental

Los espectros  $^1\text{H}$ -RMN y  $^{31}\text{P}$ -RMN fueron realizados en un espectrómetro marca Bruker, modelo Advance DRX 300 MHz.

Los espectros Infrarrojos fueron medidos en un equipo Bruker FTS-28 en pastilla de KBr.

Los productos de la reacción catalítica fueron analizados utilizando un cromatógrafo gaseoso Hewlett Packard 5890 Series II con detector FID, empleando una columna capilar no polar Supelco Equity-1, cuyas dimensiones son  $30\text{m} \times 0,25\text{mm} \times 1,0\mu\text{m}$ . La presencia de los productos de reacción fueron confirmados por comparación con estándares obtenidos comercialmente o por GC-masas cuando estos no son comerciales.

### 5.3 Síntesis

Todas las síntesis fueron realizadas bajo atmósfera de nitrógeno, empleando la técnica Schlenk según lo indicado por la literatura. <sup>[16]</sup> Todos los disolventes orgánicos fueron purificados antes de ser utilizados.

#### 5.3.1 Síntesis de Ligandos

- **Síntesis 2,6-bis(difenilfosfinoamino)piridina (NHPPH<sub>2</sub>Pyr)**

Una mezcla de 2,6 diaminopiridina (1,00 g; 9,7 mmoles) y trietilamina (2,55 mL; 18,3 mmoles) fueron disueltos en THF (20 mL). La solución fue enfriada a 0°C y PPh<sub>2</sub>Cl (3,36 mL; 18,3 mmol) fue adicionado lentamente. Una vez finalizada la adición de PPh<sub>2</sub>Cl, la reacción fue llevada a temperatura ambiente y agitada por 6 horas. Luego de este tiempo la sal formada fue separada por filtración y el solvente fue removido bajo vacío.

El sólido formado fue disuelto en CHCl<sub>3</sub> y precipitado con Et<sub>2</sub>O, produciendo un polvo blanco, correspondiente a (NHPPH<sub>2</sub>Pyr). El rendimiento de la reacción fue de un 88%.

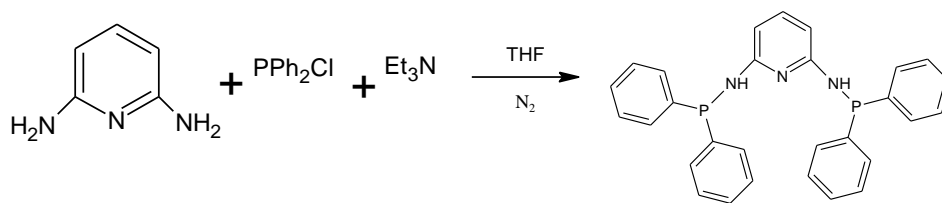


Figura 10: Esquema de síntesis del ligando 2,6-bis(difenilfosfinoamino)piridina (NHPPH<sub>2</sub>Pyr).

### ▪ Síntesis 8-(difenilfosfino)quinolina (PPh<sub>2</sub>Quin)

La síntesis del ligando se realizó según lo reportado en trabajos de investigación anteriores.<sup>[17]</sup>

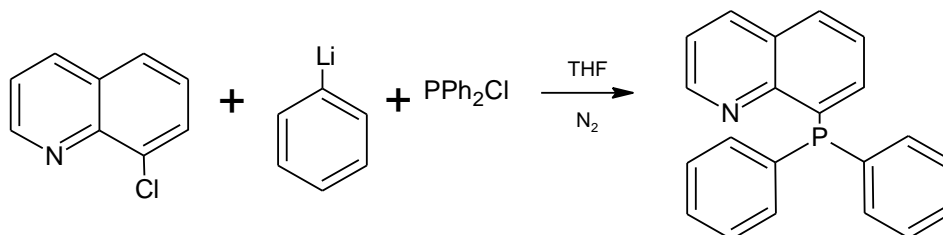


Figura 11: Esquema de síntesis del ligando 8-(difenilfosfino)quinolina (PPh<sub>2</sub>Quin).

### 5.3.2 Síntesis de Complejos

Las síntesis de los precursores utilizados RuH(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl; Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> y [Ru(CO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sub>n</sub>, fueron realizadas de acuerdo a los procedimientos descritos en la literatura.<sup>[18]</sup> Las síntesis fueron llevadas a cabo bajo atmósfera inerte, según la técnica Schlenk.

### ▪ Síntesis complejo [Ru(PPh<sub>2</sub>Quin)(H)(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub>

Una mezcla de RuH(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl (200 mg; 0,2 mmol) y 8-(difenilfosfino)quinolina (132 mg; 0,4 mmol) fueron disueltos en MeOH (20 mL) y calentados a reflujo por 6 horas, resultando una solución de color amarilla intensa. El solvente fue removido por vacío, formándose un aceite, el cual es solubilizado nuevamente en MeOH, y a la solución formada se le agregó NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>, formándose un sólido de color amarillo, el cual fue separado de la solución a través de filtración. Este sólido corresponde a [Ru(PPh<sub>2</sub>Quin)H(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub>. Esta reacción tuvo un rendimiento de 66%.

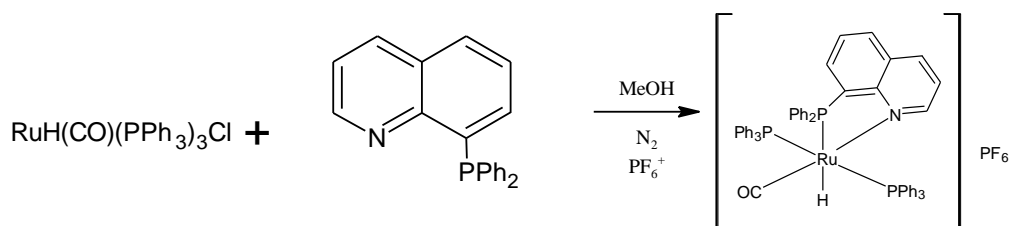


Figura 12: Esquema de síntesis del complejo  $[\text{Ru}(\text{PPh}_2\text{Quin})]\text{H}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$

### ▪ Síntesis del complejo $\text{Ru}(\text{NHPPH}_2\text{Pyr})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$

Para sintetizar este complejo se preparó una solución de 2,6-bis(difenilfosfinoamino)piridina (500 mg; 1,04 mmol) con el precursor  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  (500 mg; 0,5 mmol) en un tubo Schlenk, bajo atmósfera de nitrógeno, los cuales se solubilizaron en  $\text{CHCl}_3$  (20 mL). La solución fue calentada a reflujo por 3 horas, y posterior a este tiempo la solución fue evaporada al vacío resultando un aceite. Este fue disuelto nuevamente en  $\text{CHCl}_3$  y precipitado con  $\text{Et}_2\text{O}$ , resultando un sólido de color amarillo, correspondiente al complejo  $\text{Ru}(\text{NHPPH}_2\text{Pyr})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ . El rendimiento de dicha reacción fue de 65%.

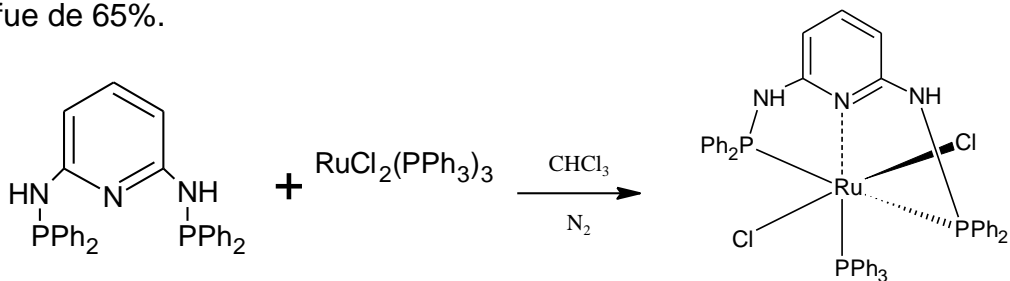


Figura 13: Esquema de síntesis del complejo  $\text{Ru}(\text{NHPPH}_2\text{Pyr})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ .

### ▪ Síntesis del Complejo $\text{Ru}(\text{NHPPH}_2\text{Pyr})(\text{CO})_2\text{Cl}_2$

En un tubo Schlenk se disolvió 2,6-bis(difenilfosfinoamino)piridina (400 mg; 0,8 mmol) con  $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]_n$  (200 mg; 0,8 mmol) en una mezcla de EtOH (20 mL),  $\text{H}_2\text{O}$  (2 mL) y  $\text{CH}_3\text{CN}$  (2 mL). La solución fue calentada a reflujo por 5 horas.



Una vez finalizado el tiempo de reflujo, se observó la precipitación de un sólido, éste precipitado fue filtrado de la solución, resultando un sólido de color blanco, correspondiente al complejo  $\text{Ru}(\text{NHPPh}_2\text{Pyr})(\text{CO})_2\text{Cl}_2$ . La reacción tuvo un rendimiento de un 58%.

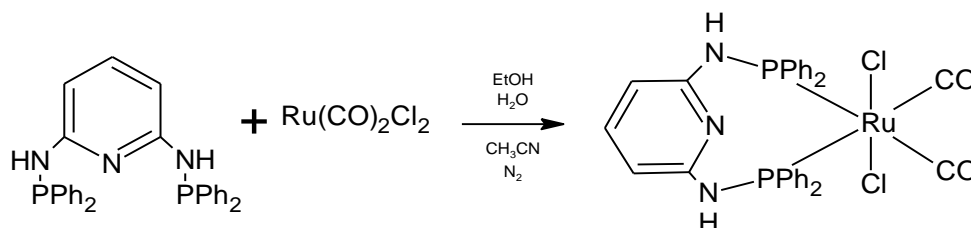


Figura 14: Esquema de síntesis del complejo  $\text{Ru}(\text{NHPPh}_2\text{Pyr})(\text{CO})_2\text{Cl}_2$ .

## 6. Catálisis

Los complejos sintetizados fueron estudiados como catalizadores en la reacción de transferencia de hidrógeno, específicamente para la reducción de la imina N-bencilidenanilina, la cual resulta de gran interés para ser utilizada como sustrato modelo, ya que debido a sus propiedades no resulta sencilla de hidrogenar.

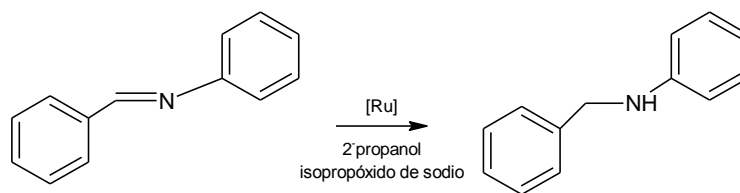


Figura 15: Transferencia de hidrógeno en N-bencilidenanilina.

Una desventaja de utilizar N-bencilidenanilina, es que se produce simultáneamente la reacción de hidrólisis del sustrato. La hidrólisis compite fuertemente con la hidrogenación catalítica de N-bencilidenanilina. Por lo cual se debe optimizar el proceso para disminuir la hidrólisis del sustrato, y de esta manera lograr mayores conversiones hacia el producto deseado, siendo éste la amina correspondiente.

## 6.1 Procedimiento catalítico

Para realizar la reacción de transferencia de hidrógeno se utilizó un equipo consistente en un reactor *batch* ensamblado a un refrigerante de reflujo, con una boca lateral. Este se dispuso en un baño de silicona, para mantener la reacción bajo reflujo.

Se utilizó como sustrato de estudio N-bencilidenanilina, y se ensayaron como catalizadores los 3 complejos sintetizados, y caracterizados en esta tesis. La reacción fue llevada a cabo en medio básico, utilizando isopropanol como solvente y fuente de hidrógeno. La base utilizada fue isopropóxido de sodio, la cual fue preparada a partir de una solución de hidróxido de sodio en isopropanol (10 mg/2 mL). Se escogió esta base puesto que es con ella, según datos de literatura, <sup>[17,19]</sup> con la cual se ha reportado una disminución de la hidrólisis en el medio de reacción.

La relación sustrato:catalizador fue de 100:1, además se agregó isopropóxido de sodio en una relación de 25:1 base:catalizador.

En el reactor se agregaron 0,01 mmol de cada catalizador (11,6 mg  $[\text{Ru}(\text{PPh}_2\text{Quin})(\text{H})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$ ; 7,3 mg  $\text{Ru}(\text{NHPPH}_2\text{Pyr})(\text{CO})_2\text{Cl}_2$  y 9,1 mg  $\text{Ru}(\text{NHPPH}_2\text{Pyr})(\text{PPh}_3)\text{Cl}_2$  respectivamente) disueltos en isopropanol (6 mL). La solución fue calentada a reflujo a 85°C, después de 10 minutos de reflujo se agregó 1 mmol de sustrato (181 mg). La N-bencilidenanilina fue solubilizada en isopropanol (3 mL) y nuevamente se dejó a reflujo por 10 minutos. Finalmente fue adicionada la base, isopropóxido de sodio (2 mL; 0,1M). La solución fue calentada a reflujo, bajo atmósfera de nitrógeno. La reacción fue monitoreada con intervalos de 30 minutos, durante las primeras 2 horas, y posteriormente cada una hora, por un período de 6 horas y la última muestra fue obtenida a las 24 horas de reacción. Todas las muestras fueron analizadas por medio de cromatografía gaseosa.

Para optimizar el proceso catalítico también se estudió una segunda relación base: catalizador de 50:1.

El catalizador que posee mayor conversión  $\text{Ru}(\text{NHPPH}_2\text{Pyr})(\text{CO})_2\text{Cl}_2$  fue analizado además con otro sustrato; N-bencilidenmetilamina, bajo la misma relación sustrato:catalizador de 100:1, para realizar estudios comparativos.

## 7. Resultados y Discusiones

### 7.1 Espectroscopia IR.

Una vez obtenidos los complejos, dos de ellos fueron caracterizados mediante la espectroscopia infrarroja (IR), para observar las bandas características en cada uno de ellos, principalmente grupos carbonilos.

Las figuras 26 y 27, las cuales se encuentran en el anexo, muestran los espectros IR tanto del complejo  $[\text{Ru}(\text{PPh}_2\text{Quin})(\text{H})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$  (figura 265) como del compuesto  $\text{Ru}(\text{NHPPH}_2\text{Pyr})(\text{CO})_2\text{Cl}_2$  (figura 27).

#### **Complejo $[\text{Ru}(\text{PPh}_2\text{Quin})\text{H}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$**

En el espectro IR del complejo sintetizado (figura 26), podemos destacar la banda perteneciente al estiramiento del grupo carbonilo ( $1941\text{ cm}^{-1}$ ), confirmando la existencia de este ligando formando parte del complejo. Otra información destacada que podemos extraer del espectro, es el estiramiento de débil intensidad, del grupo hidruro presente en el complejo ( $1904\text{ cm}^{-1}$ ). La débil intensidad de esta banda es común en los hidruros metálicos<sup>[4]</sup>, pero el hidruro puede ser confirmado además por la banda M-H ( $833\text{ cm}^{-1}$ ). Las bandas correspondientes a Ru-P y Ru-N, no son posibles de observar en este espectro, debido a que éstas poseen una longitud de onda menor a  $400\text{ cm}^{-1}$  quedando fuera del rango del equipo que se utilizó para obtener el espectro de este complejo.

## Complejo Ru(NHPPPh<sub>2</sub>Pyr)(CO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

En este espectro (figura 27) es importante notar dos bandas intensas pertenecientes a los grupos carbonilos unidos al centro metálico con una configuración cis-CO (2053 y 1986 cm<sup>-1</sup>). Puesto que las intensidades de las bandas son similares, es posible confirmar la posición cis-carbonilo; al encontrarse en posición trans debiésemos observar una banda intensa a baja energía y una banda débil a mayor frecuencia (2080 y 2010 cm<sup>-1</sup>).<sup>[20]</sup> Podemos observar la presencia de dos bandas extras pertenecientes al estiramiento del grupo carbonilo, pero de débil intensidad (2074 y 2017 cm<sup>-1</sup>), se confirma la presencia del isómero trans-CO, el cual se encuentra en una cantidad menor al 10%.

Otra banda de mediana intensidad es la perteneciente a la tensión del grupo N-H, correspondiente al grupo amina del ligando (3208 cm<sup>-1</sup>). Asimismo podemos mencionar una banda intensa correspondiente al sistema conjugado de C=N (1628 cm<sup>-1</sup>), también referido al ligando.

Las bandas correspondientes a Ru-P, Ru-N y Ru-Cl, no son posibles de observar en este espectro, debido a que estas poseen un número de onda menor a 400 cm<sup>-1</sup>, quedando fuera del rango del equipo que se utilizó para obtener el espectro de este complejo.

### 7.2 Espectroscopia <sup>1</sup>H-RMN y <sup>31</sup>P-RMN.

Todos los compuestos sintetizados fueron analizados a través de espectroscopia RMN, para lograr su completa caracterización.

Todos los espectros, tanto de protones, como de fósforo, de cada compuesto se encuentran en el anexo. (Figuras 29 a la 37).

### Ligando (NHPPh<sub>2</sub>Pyr).

En el espectro <sup>1</sup>H-RMN para el ligando (figura 29) podemos distinguir un singulete ancho, situado a más alto campo, en un desplazamiento de 5,01ppm, correspondiente a los protones H<sub>a</sub> de los grupos aminos (N-H), de la estructura del ligando, siendo estos equivalentes dentro de la molécula.

Otra señal característica que se observa en 6,4 ppm es un doblete de doblete, la cual corresponde a los protones H<sub>b</sub> del grupo piridínico, los cuales acoplan con el protón H<sub>c</sub> de la unidad piridínica. La señal del protón H<sub>c</sub> no es posible distinguirlo, puesto que se encuentra solapado con las señales pertenecientes a los protones de los grupos fenilos de las fosfinas. La señal perteneciente al protón H<sub>c</sub> se desplaza a campos más bajos debido a la desprotección que otorga el nitrógeno del anillo piridínico.

Tanto las señales de los grupos fenilos como el protón H<sub>c</sub> se observan como un multiplete

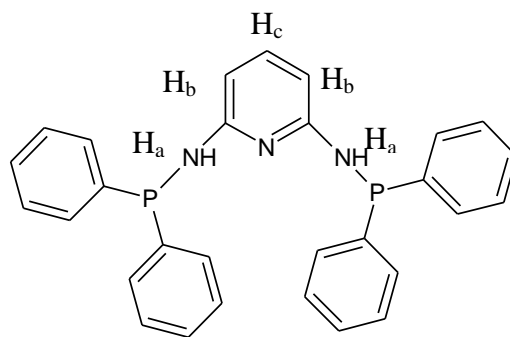


Figura 16: Estructura del ligando NHPPh<sub>2</sub>Pyr

En el espectro <sup>31</sup>P-RMN (figura 30) podemos observar una señal, siendo ésta un singulete de desplazamiento 30,96 ppm, correspondiente a los fósforos equivalentes de las fosfinas.

### Complejo [Ru(PPh<sub>2</sub>Quin)(H)(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub>

Para este complejo podemos distinguir en el espectro <sup>1</sup>H-RMN (figura 31 y 32) la señal del hidruro metálico en el desplazamiento -5,02 y -5,3 ppm como un doble triplete con una constante de acoplamiento de 25Hz, debido a la presencia de fósforo. Además podemos distinguir a campo más alto un doblete de doblete en 6.22 ppm, perteneciente al protón H<sub>6</sub>, el cual acopla con el protón H<sub>5</sub> y simultáneamente con el protón H<sub>4</sub>, y se encuentra a mayor campo que el resto de los protones del sistema quinolínico, debido al sistema aromático, y a la influencia del grupo fosfino cercano. A campo más bajo encontramos un doblete con un desplazamiento de 7,78 ppm, correspondiente al protón H<sub>5</sub>, el cual acopla con el protón H<sub>6</sub>. A menor campo, encontramos otro doblete, perteneciente el protón H<sub>1</sub> con un desplazamiento de 7,8 ppm. Esta señal se encuentra solapada con la señal de H<sub>5</sub>, observándose un aumento en la intensidad de uno de los picos, la señal del protón H<sub>1</sub> acopla con la señal del protón H<sub>2</sub>. En el desplazamiento de 7,93 ppm, encontramos un multiplete, correspondiente al protón H<sub>2</sub>. Esto se debe a que este protón acopla tanto con el protón H<sub>1</sub>, como con H<sub>3</sub> y simultáneamente con el protón H<sub>4</sub>. Finalmente encontramos un par de dobletes situados en 8,08 y 8,15 ppm, correspondientes a los protones H<sub>4</sub> y H<sub>3</sub>, respectivamente, los cuales acoplan sólo entre ellos. Estos se encuentran a campo más bajo, debido a la desprotección otorgada por el nitrógeno en el anillo aromático.

Los protones de los grupos fenilos de las fosfinas, no es posible distinguirlos, puesto que estos se encuentran agrupados en los multipletes, en los desplazamientos 6,94 y 7,17 ppm.

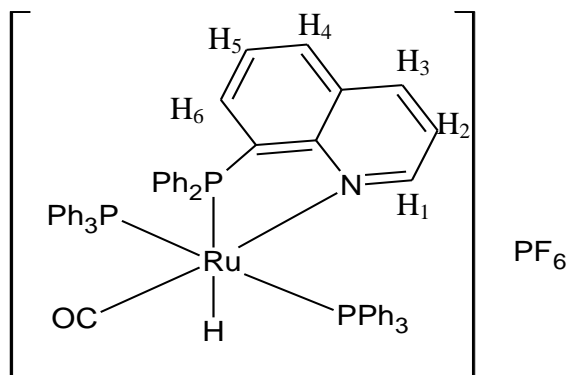


Figura 17: Estructura propuesta del complejo  $[\text{Ru}(\text{PPh}_2\text{Quin})(\text{H})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$

En el espectro  $^{31}\text{P}$ -RMN (figura 33) podemos observar un quintuplete en -139,47 ppm, señal característica perteneciente al contraión del complejo, el  $\text{PF}_6$ . Luego a 40,71 ppm podemos distinguir un triplete correspondiente a la difenilfosfina del ligando ( $\text{PPh}_2\text{Quin}$ ), esta señal es un triplete, debido a que acopla con ambas trifenilfosfinas del complejo metálico. En el desplazamiento 51,54 ppm, observamos un doblete perteneciente al ligando trifenilfosfina enlazado directamente al centro metálico. Estas acoplan con los fósforos del ligando fósforo-nitrógeno.

### Complejo $\text{Ru}(\text{NHPPH}_2\text{Pyr})(\text{PPh}_3)\text{Cl}_2$

En el espectro  $^1\text{H}$ -RMN de este complejo (figura 34) podemos distinguir en 6,32 ppm la señal perteneciente a los protones de los grupos aminos del ligando bidentado, siendo ésta un doblete, puesto que se debe ver influenciado por los protones  $\text{H}_b$  del anillo piridínico y los protones de la difenilfosfina. En los desplazamientos 7,53 y 7,71 ppm encontramos 2 multipletes correspondientes a los protones  $\text{H}_b$  del anillo aromático, que acoplan tanto con el protón  $\text{H}_a$  como con los protones de los grupos amino.

La señal del protón  $\text{H}_a$  no es posible distinguirla, ya que se encuentra solapada con las señales de los protones de los grupos fenilos, tanto de la trifenilfosfina, como de la difenilfosfina del ligando piridínico, encontrándose todas las señales

mencionadas en multipletes que se encuentran en el rango de desplazamientos de 6,88-7,42 ppm.

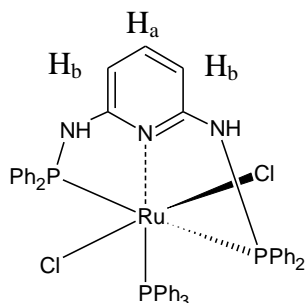


Figura 18: Estructura propuesta del complejo  $\text{Ru}(\text{NHPPh}_2\text{Pyr})(\text{PPh}_3)\text{Cl}_2$

En el espectro  $^{31}\text{P}$ -RMN (figura 35) observamos 2 señales, la primera señal corresponde a un triplete en el desplazamiento de 41,421 ppm, la cual pertenece a la trifenilfosfina, que acopla con ambas difenilfosfinas pertenecientes al ligando piridínico, y la segunda señal es un doblete en 86,518 ppm. Correspondiente a los grupos difenilfosfinas del ligando ( $\text{NHPPh}_2\text{Pyr}$ ).

### Complejo $\text{Ru}(\text{NHPPh}_2\text{Pyr})(\text{CO})_2\text{Cl}_2$

Para este complejo observamos (figura 36) dos dobletes en los desplazamientos 6,38 y 6,59 ppm, correspondientes a los protones de los grupos aminos del ligando ( $\text{NHPPh}_2\text{Pyr}$ ), los cuales acoplan con los protones  $\text{H}_b$  del anillo piridínico.

Asimismo observamos dos dobletes en 9,79 y 10,41 ppm. estas señales corresponden a los protones  $\text{H}_b$  pertenecientes al sistema aromático del ligando piridínico.

La señal del protón  $\text{H}_a$  del anillo no es posible asignarla, puesto que esta se encuentra solapada con las señales correspondientes a los grupos fenilos del ligando ( $\text{NHPPh}_2\text{Pyr}$ ). El conjunto de estos protones se encuentran como multipletes en el rango de desplazamiento de 7,5 hasta 7,87 ppm.



Cabe destacar que las señales de este complejo se encuentran a campos más bajos en comparación a complejo anterior  $\text{Ru}(\text{NHPPH}_2\text{Pyr})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ , debido al entorno del centro metálico, esto puede deberse a la retrodonación que existe entre el rutenio y los grupos carbonílicos.

Otra información que podemos extraer desde este espectro, es la presencia minoritaria del isómero trans-carbonilo, que podemos observar, ya sea en las señales de los protones de los grupos aminos, como dobletes de débil intensidad y por las señales de los protones  $\text{H}_b$ , también dobletes de débil intensidad, lo cual comprobaría lo observado en el espectro IR.

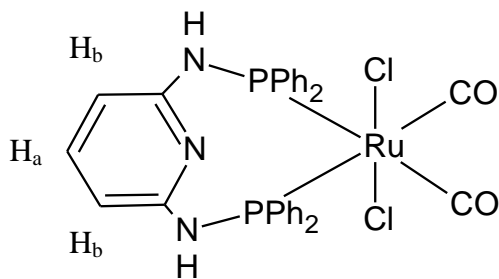


Figura 19: Estructura propuesta del complejo *Cis-CO-Trans-Cl*  $\text{Ru}(\text{NHPPH}_2\text{Pyr})(\text{CO})_2\text{Cl}_2$

Lo anteriormente expuesto también es posible de confirmar en el espectro  $^{31}\text{P}$ -RMN (figura 37), en el cual podemos observar que junto al singulete en 78,36 ppm correspondiente a las difenilfosfinas del ligando piridínico, las que pertenecen al isómero mayoritario, podemos encontrar además dos señales pequeñas pertenecientes a las fosfinas del ligando, correspondientes al otro isómero presente en la muestra.

### 7.3 Resultados Catalíticos

#### 7.3.1 Ensayos Preliminares para reacción de hidrogenación de N-bencilidenanilina.

La reacción de transferencia de hidrógeno hacia la N-bencilidenanilina, utilizando como fuente de hidrógeno isopropanol en medio básico, fue estudiada por medio de los tres complejos sintetizados.

La reacción fue monitoreada durante 24 horas, y las muestras extraídas fueron analizadas por medio de un cromatógrafo gaseoso equipado con un detector FID. De manera de lograr cuantificar las muestras se optimizaron las condiciones cromatográficas, las cuales son resumidas en la siguiente tabla:

Parámetros	Condiciones
Presión gas	10 psi
Temperatura Inyector	250°C
Temperatura Detector	250°C
Temperatura inicial	140°C
Razón	10°/min
Temperatura final	230°C

Tabla 2: Condiciones cromatográficas.

Según las condiciones señaladas anteriormente, los tiempos de retención de las especies cuantificadas, se muestran en la siguiente tabla:

Compuesto	Tiempo de retención [min]
Solvente (isopropanol)	3,91
N-bencilidenanilina	18,8
N-bencilanilina (producto)	19,99

Tabla 3: Tiempos de retención compuestos de transferencia de hidrógeno

Se iniciaron las pruebas con la menor relación base:catalizador de 25:1. El primer complejo en estudio fue el compuesto  $[\text{Ru}(\text{PPh}_2\text{Quin})(\text{H})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$ , para el cual se observó una baja conversión, no superior al 13%, mostrando una clara tendencia hacia la hidrólisis, por lo cual fue necesario buscar la manera de disminuirla. Por este motivo se procedió a secar el solvente según los procedimientos descritos en literatura.<sup>[15]</sup> para proceder a realizar un estudio catalítico con solvente seco.

Se realizaron tres ensayos comparativos: i) En el primero se llevó a cabo la reducción de la imina utilizando el isopropanol de la botella. ii) El segundo estudio fue realizado preparando el isopropóxido con 2-propanol húmedo del envase. Sin embargo, tanto el sustrato como el catalizador, fueron disueltos en isopropanol seco. iii) Y finalmente tanto el isopropóxido como el resto del isopropanol utilizado fueron secados.

Todas las pruebas de estudio de la influencia del solvente seco fueron efectuadas con una relación 25:1 base:catalizador y 100:1 sustrato:catalizador.

Los resultados obtenidos son resumidos en la siguiente tabla.

$[\text{Ru}(\text{PPh}_2\text{Quin})(\text{H})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$ 25:1 base:catalizador	Conversión [%]					
	0 [h]	0,5 [h]	1 [h]	1,5 [h]	2 [h]	3 [h]
Solvente húmedo	0	1,61	7,7	7,81	10,19	12,53
Solvente seco sólo reacción.	0	3,02	6,35	8,47	9,63	12,75
Solvente seco reacción y base	0	11,87	13,5	10,82	12,73	14,08

Tabla 4: Porcentajes de conversión en la reducción de N-bencilidenanilina, empleando el catalizador  $[\text{Ru}(\text{PPh}_2\text{Quin})(\text{H})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$ , proporción 25:1 base:catalizador, comparando la influencia del solvente seco.

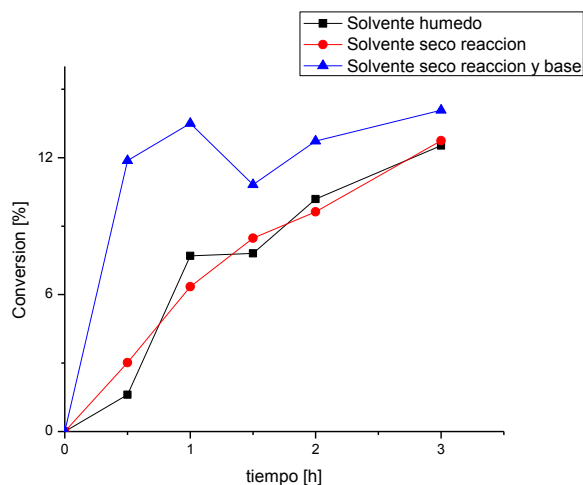


Figura 20: Gráfico porcentaje de conversión de N-bencilidenanilina para observar la importancia de la sequedad del solvente.

Con los resultados obtenidos podemos observar que la cantidad de agua presente en el isopropanol, tiene una marcada influencia en la velocidad con que ocurre la reducción del sustrato. Si bien la hidrólisis de igual manera se mantiene presente en la reacción, al secar el solvente, debiese disminuir la competencia entre ambas reacciones favoreciendo la hidrogenación, lo cual se comprueba al aumentar considerablemente la conversión hacia al producto deseado dentro de los primeros tiempos de reacción. (Ver figura 20).

Sin embargo también podemos apreciar que la cantidad de agua que posee el 2-propanol, no es el factor determinante en la hidrogenación, puesto que en los tres casos las conversiones máximas son similares de aproximadamente 13%. Por lo tanto la baja conversión se debe a la naturaleza del catalizador utilizado.

Con los resultados expuestos anteriormente, el resto de las pruebas catalíticas se llevaron a cabo con isopropanol seco, tanto en la preparación de la base como el resto de solvente utilizado, de manera de disminuir la hidrólisis.

Una vez estudiado el efecto del agua en el solvente, se examinó la reacción de reducción de N-bencilidenanilina con cada uno de los catalizadores

sintetizados. Se mantiene la relación sustrato:catalizador (100:1) y se estudia el rol de la base, realizando la reacción catalítica con 25:1, además con una segunda proporción de 50:1 de base:catalizador.

### 7.3.2 Pruebas Catalíticas efectuadas con el catalizador $[\text{Ru}(\text{PPh}_2\text{Quin})(\text{H})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$ en la hidrogenación de N-bencilidenanilina.

El complejo en estudio fue  $[\text{Ru}(\text{PPh}_2\text{Quin})(\text{H})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$ , los resultados obtenidos se muestran en la tabla a continuación.

Tiempo [h]	Relación 25:1 Conversión (%)	Relación 50:1 Conversión (%)
0	0	0
0,5	11,87	1,32
1	13,5	4,68
1,5	10,82	6,11
2	12,73	7,13
3	14,08	8,97
4	12,11	9,48
5	10,33	
6	9,98	
24	7,54	

Tabla 5: Porcentaje conversión de la reducción de N-bencilidenanilina por  $[\text{Ru}(\text{PPh}_2\text{Quin})(\text{H})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$ ,

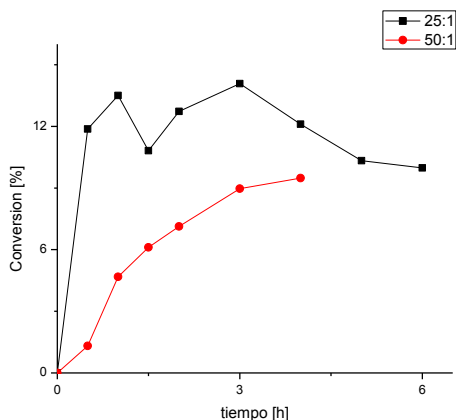


Figura 21: Gráfico del porcentaje de la conversión de N-bencilidenanilina con relación base:catalizador 25:1 y 50:1.

De los resultados anteriores podemos notar que se obtienen mayores conversiones con la menor cantidad de base estudiada, lo cual nos demuestra que si bien la base tiene un papel importante para la activación del catalizador, ésta no debe encontrarse en exceso (ver tabla 5), ya que disminuye la conversión hacia la hidrogenación.

En trabajos de investigación anteriores podemos encontrar estudios para la reducción de N-bencilidenanilina. <sup>[17]</sup> El catalizador  $\text{Ru}(\text{PPh}_2\text{Quin})\text{Cl}_2$ , el cual posee el ligando ( $\text{PPh}_2\text{Quin}$ ), pero fue sintetizado a partir del precursor  $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2$ , muestra conversiones de un 100% a las 3 horas de reacción.

Este catalizador se diferencia del complejo  $[\text{Ru}(\text{PPh}_2\text{Quin})(\text{H})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$  sintetizado en este trabajo principalmente por la ausencia del hidruro, puesto que ambos catalizadores poseen un ligando quinolínico, el cual posee una gran capacidad electrodonante, que debiese favorecer la reacción.

Según el mecanismo planteado en literatura <sup>[21]</sup>, al poseer el complejo  $\text{Ru}(\text{PPh}_2\text{Quin})_2\text{Cl}_2$  dos ligandos cloro, los cuales son lábiles y capaces de otorgar una vacante coordinativa, se favorece la incorporación un ión isopropóxido a la esfera de coordinación del centro metálico. Debido a esto se genera, mediante un mecanismo concertado de adición oxidante, una especie

monohidruro metálica y acetona, la cual es fácilmente reemplazada de la esfera de coordinación del metal por el sustrato. Posterior a lo cual, se produce una reacción de inserción migratoria, donde el hidruro coordinado al metal migra al sustrato, mientras ocurre la incorporación de otro ión isopropóxido que aporta un segundo hidruro al metal, el cual por eliminación beta libera finalmente al sustrato reducido y genera la especie catalíticamente activa.

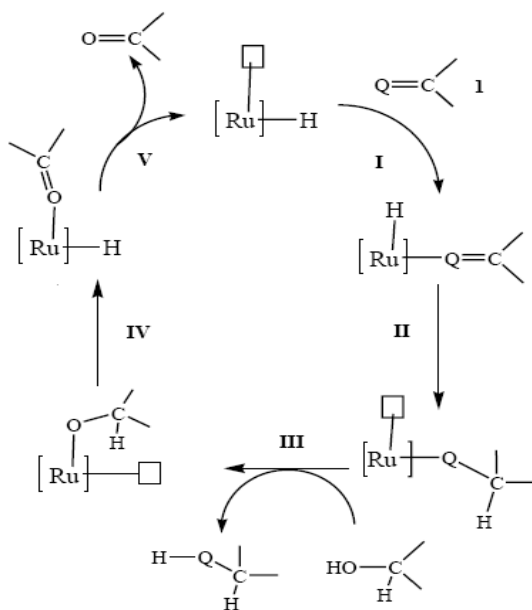


Figura 22: Mecanismo de Transferencia de Hidrógeno.

Según el mecanismo anteriormente señalado es posible pensar que el complejo actual  $[\text{Ru}(\text{PPh}_2\text{Quin})(\text{H})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$  al poseer un hidruro metálico favorece la reacción, ya que la etapa clave para la reacción de hidrogenación es la formación del hidruro metálico, lo cual no ocurre con el catalizador actual estudiado  $[\text{Ru}(\text{PPh}_2\text{Quin})(\text{H})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$ , probablemente por la ocurrencia de una reacción secundaria que conduce a la inactivación del catalizador. Sin embargo se ha encontrado en literatura <sup>[22]</sup> resultados que concuerdan con los obtenidos en esta tesis, en los cuales al poseer el complejo un hidruro las conversiones son muy bajas o simplemente nulas.

Una posibilidad para obtener mayores conversiones hacia la reducción de iminas es realizar la hidrogenación del sustrato en estudio por medio de una reacción a presión de hidrógeno molecular. Como se muestra en trabajos anteriores reportado por Abdur-Rashid<sup>23]</sup> y colaboradores, se obtienen conversiones cercanas al 100% bajo 3 atm H<sub>2</sub>. Sin embargo esta alternativa se aleja de los objetivos de esta tesis, puesto que lo que se busca es justamente trabajar a presión atmosférica, evitando así los problemas de las reacciones realizadas a altas presiones.

### **7.3.3 Pruebas Catalíticas efectuadas con el catalizador Ru(NHPPh<sub>2</sub>Pyr)(PPh<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub> en la reacción de hidrogenación de N-bencilidenanilina.**

Posteriormente se realizó la reacción de transferencia de hidrógeno de los dos compuestos restantes Ru(NHPPh<sub>2</sub>Pyr)(PPh<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub> y Ru(NHPPh<sub>2</sub>Pyr)(CO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, con solvente secado, manteniendo la relación sustrato.catalizador (100:1). Si bien para el complejo anterior [Ru(PPh<sub>2</sub>Quin)(H)(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> se obtuvieron mejores resultados con la relación 25:1 base:catalizador es necesario, de igual manera, estudiar ambas relaciones de base, puesto que estos catalizadores pueden seguir un mecanismo distinto al supuesto con anterioridad.

Se estudió la reducción de N-bencilidenanilina con el complejo Ru(NHPPh<sub>2</sub>Pyr)(PPh<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>. Los resultados obtenidos se muestran en la siguiente tabla:



Tiempo [h]	Relación 25:1 Conversión (%)	Relación 50:1 Conversión (%)
0	0	0
0,5	0,73	2,12
1	0,76	1,05
1,5	0,3	1,38
2	1,37	2,64
3	2,88	6,27
4	3,95	11,62
5	4,31	5,48
6	8,36	8,03
24	3,3	8,74

Tabla 6: Porcentaje de conversión de la reducción de N-bencilidenanilina por  $\text{Ru}(\text{NHPPH}_2\text{Pyr})(\text{PPh}_3)\text{Cl}_2$

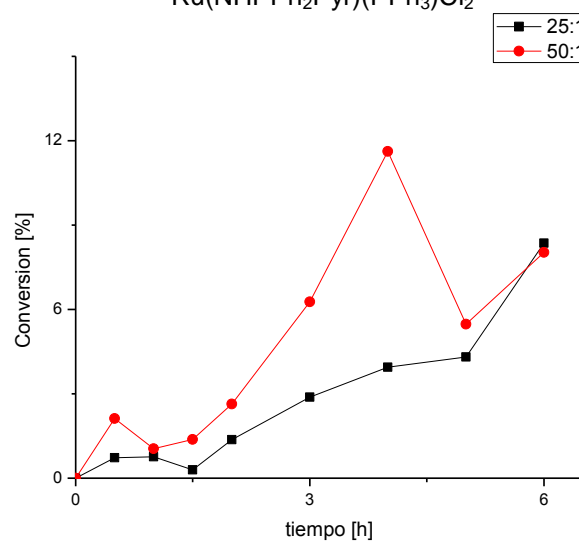


Figura 23: Gráfico porcentaje de conversión de N-bencilidenanilina con relación base:catalizador 25:1 y 50:1.

Podemos observar que la mayor conversión se obtiene a las 6 horas para la relación 25:1, la cual es de 8,36%, mientras que para la relación 50:1 se obtiene mayor conversión a menor tiempo, de 11,62% a las 4 horas de reacción. Sin embargo para el resto de la reacción la conversión no supera el 5%, por lo tanto este catalizador  $\text{Ru}(\text{NHPPh}_2\text{Pyr})(\text{PPh}_3)\text{Cl}_2$  no es favorable para la reducción del sustrato bencilidenanilina. (Ver tabla 6)

Podemos observar un comportamiento fluctuante en la actividad del catalizador; esto puede deberse a que en el medio de reacción están ocurriendo simultáneamente tanto la hidrogenación, como la hidrólisis, presentando esta última una conversión promedio del 48% durante la reacción. Al ser esta última la más favorecida en la reacción, el catalizador debe verse impedido en el ciclo catalítico hacia la reducción de la imina. (Ver figura 23)

#### **7.3.4 Pruebas Catalíticas efectuadas con el catalizador $\text{Ru}(\text{NHPPh}_2\text{Pyr})(\text{CO})_2\text{Cl}_2$ en la reacción de hidrogenación de N-bencilidenanilina.**

El estudio con el tercer complejo  $\text{Ru}(\text{NHPPh}_2\text{Pyr})(\text{CO})_2\text{Cl}_2$  se efectuó bajo las mismas condiciones señaladas para el compuesto anterior; los porcentajes de conversión obtenidos son resumidos a continuación:

Tiempo [h]	Relación 25:1 Conversión (%)	Relación 50:1 Conversión (%)
0	0	0
0,5	9,35	18,33
1	26,1	38,29
1,5	41,19	40,36
2	55,57	47,1
3	65,46	49,33
4	65,08	44,86
5	55,58	48,13
6	55,23	46,2
24	47,86	39,79

Tabla 7: Porcentaje de conversión de la reducción de N-bencilidenanilina por  $\text{Ru}(\text{NHPPH}_2\text{Pyr})(\text{CO})_2\text{Cl}_2$ .

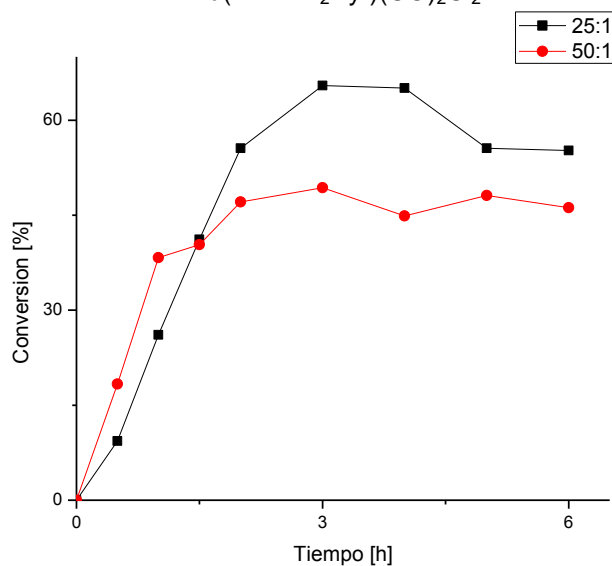


Figura 24: Gráfico del porcentaje de conversión de N-bencilidenanilina con relación base:catalizador 25:1 y 50:1.

A diferencia de los catalizadores anteriores  $[\text{Ru}(\text{PPh}_2\text{Quin})(\text{H})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$  y  $\text{Ru}(\text{NHPPH}_2\text{Pyr})(\text{PPh}_3)\text{Cl}_2$ , podemos observar que para este complejo  $\text{Ru}(\text{NHPPH}_2\text{Pyr})(\text{CO})_2\text{Cl}_2$  la conversión alcanza un máximo de 65,46% a las 3 horas, cuando se trabajó con la menor relación de base. No obstante al tener una mayor cantidad de isopropóxido en la reacción la conversión máxima disminuye. Aunque de igual manera se obtiene la mayor conversión de la reacción a las 3 horas, pero esta vez sólo se logra un 49,33% de conversión hacia la N-bencilanilina. (Ver Tabla 7)

Es importante destacar que durante esta reacción la hidrólisis no superó el 20%. Además es posible observar en el gráfico de conversión, que la actividad del catalizador mantiene un comportamiento uniforme, por lo cual es transcendental eliminar o disminuir tanto como sea posible la hidrólisis, para evitar que el catalizador pierda selectividad y de esta manera disminuya la conversión hacia el producto deseado. (Ver figura 24)

Si bien los últimos dos complejos  $\text{Ru}(\text{NHPPH}_2\text{Pyr})(\text{PPh}_3)\text{Cl}_2$  y  $\text{Ru}(\text{NHPPH}_2\text{Pyr})(\text{CO})_2\text{Cl}_2$  poseen el mismo ligando principal, un anillo piridínico el cual posee propiedades electrodonoras- $\pi$  las cuales debieran favorecer la actividad catalítica del centro metálico, como también se debiese ver favorecida por los protones ácidos de las aminas del ligando <sup>[21]</sup>, podemos observar resultados totalmente diferentes en las conversiones obtenidas con cada catalizador.

En el complejo  $\text{Ru}(\text{NHPPH}_2\text{Pyr})(\text{PPh}_3)\text{Cl}_2$  que muestra menor conversión, entre los ligandos cloruros se encuentra una trifenilfosfina, la cual al ser un grupo voluminoso pudiese dificultar la posibilidad de acercamiento del sustrato a la esfera de coordinación del centro metálico. Además es posible que el ligando fosfina, posea una menor capacidad de estabilizar al metal cuando se

encuentra en bajos estados de oxidación, en comparación con los grupos carbonílicos. Mientras que en el segundo complejo  $\text{Ru}(\text{NHPPH}_2\text{Pyr})(\text{CO})_2\text{Cl}_2$  los ligandos presentes, aparte de los cloruros, son 2 grupos carbonilos, los cuales presentan retrodonación con el centro metálico, favoreciendo la capacidad coordinante del metal al lograr estabilizarlo cuando presenta bajos estados de oxidación, facilitando el ciclo catalítico.

### **7.3.5 Pruebas Catalíticas efectuadas con el catalizador $\text{Ru}(\text{NHPPH}_2\text{Pyr})(\text{CO})_2\text{Cl}_2$ , en la reacción de hidrogenación de N-bencilidenmetilamina.**

Debido a que el complejo  $\text{Ru}(\text{NHPPH}_2\text{Pyr})(\text{CO})_2\text{Cl}_2$  presenta una conversión importante en tan sólo 3 horas de reacción, éste también fue estudiado en la reducción de otro sustrato imínico, como es la N-bencilidenmetilamina, manteniendo la misma relación 100:1 sustrato:catalizador. Además esta fue estudiada bajo la mejor proporción encontrada de base:catalizador de 25:1, manteniendo asimismo las condiciones de solvente seco, y bajo el mismo sistema de reacción. La conversión mostrada hacia el producto deseado, es decir la amina, fue nula durante la reacción, aun en el tiempo en el cual, el catalizador mostró la máxima conversión hacia el sustrato N-bencilidenanilina. Esta situación puede deberse a el efecto electrónico del grupo metilo, lo cual estabiliza el enlace C-N, dificultando el proceso de hidrogenación catalítica del sustrato.

Con estos resultados obtenidos es posible evaluar la actividad catalítica del complejo que presenta mayor conversión, es decir del complejo  $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2(\text{NHPPH}_2\text{Pyr})]$ , para lo cual se utilizará el parámetro TOF (*turnover frequency*), éste da cuenta del número total de moléculas de sustrato que un

catalizador convierte en producto, en un determinado período de tiempo, es decir, es un indicador de la actividad catalítica.

Los resultados obtenidos se muestran en la siguiente tabla:

Sust:Cat	TOF [h <sup>-1</sup> ] 1h	TOF [h <sup>-1</sup> ] 2h	TOF [h <sup>-1</sup> ] 3h	TOF [h <sup>-1</sup> ] 4h	TOF [h <sup>-1</sup> ] 5h	TOF [h <sup>-1</sup> ] 6h	TOF [h <sup>-1</sup> ] 24h
100:1	26,1	27,79	21,82	16,27	11,12	9,21	1,99

Tabla 8: TOF para la reducción de N-bencilidenanilina con el complejo Ru(NHPPH<sub>2</sub>Pyr)(CO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

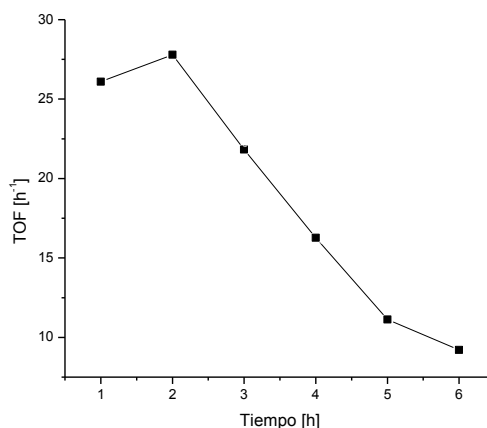


Figura 25: Actividad catalítica del complejo Ru(NHPPH<sub>2</sub>Pyr)(CO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

En la figura 25 se puede observar que existe un máximo en la actividad catalítica del complejo, posterior a lo cual disminuye la conversión hacia el producto deseado. Esto puede tener varias razones, entre las cuales están, el hecho de que un producto de la hidrólisis, reacción en competencia con la hidrogenación en el medio, es el benzaldehído, por lo cual el catalizador puede perder preferencia hacia la imina e hidrogenar también al grupo carbonílico. Otro factor a considerar es que el producto de la reacción de hidrogenación es la N-bencilanilina, el cual puede coordinarse también al catalizador, envenenándolo, debido a lo cual el catalizador disminuye su actividad.

## 8. Conclusiones

- Se logró sintetizar con la técnica Schlenk los ligandos (PPh<sub>2</sub>Quin) y (NHPPH<sub>2</sub>Pyr), así como los complejos [Ru(PPh<sub>2</sub>Quin)(H)(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub>, Ru(NHPPH<sub>2</sub>Pyr)(PPh<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub> y Ru(NHPPH<sub>2</sub>Pyr)(CO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> propuestos en esta tesis, además de caracterizarlos, por medio de distintos métodos espectroscópicos, como son <sup>1</sup>H-RMN, <sup>31</sup>P-RMN e IR.
- La reacción de hidrogenación de N-bencilidenanilina, mostró ser sensible a la reacción de hidrólisis, por lo cual fue necesario evaluar la importancia del agua presente en el medio, para obtener conversiones hacia el producto deseado.
- El catalizador [Ru(PPh<sub>2</sub>Quin)(H)(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub>, reporto conversiones no superiores al 14% en la reacción de hidrogenación de N-bencilidenanilina por transferencia de hidrógeno.
- Para los catalizadores Ru(NHPPH<sub>2</sub>Pyr)(PPh<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub> y Ru(NHPPH<sub>2</sub>Pyr)(CO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, se obtuvieron resultados diametralmente opuestos entre ellos para la reacción en estudio. Mientras que para el primer complejo la conversión fue prácticamente nula, mostrando un máximo cercano a un 8% después de 6 horas de reacción, para el catalizador Ru(NHPPH<sub>2</sub>Pyr)(CO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> se obtuvo una conversión cercana al 70% después de sólo 3 horas de reacción, comprobando que los ligandos presentes en cada catalizador juegan un papel fundamental en la actividad catalítica que estos presentan.

## 9. Bibliografía

[1] L. A. Oro "Fundamentos y Aplicaciones de la Catálisis Homogénea", 1ª ed. España, Prensas Universitarias Zaragoza, 2000; 1; 2;49.

[2] W. Piet, N. van Leeuwen, "Homogeneous Catalysis", 1ª ed, Netherlands, Kluwer Academic Publishers, 2004; 7; 76.

[3] M. Coavilla, "Oligomerización de Eteno empleando Complejos de Cobalto- $\beta$ -Diimina Homogéneos y Heterogéneos", Tesis (Master en ciencia de los materiales, Porto Alegre, Brasil. Universidad Federal de Río Grande del Sur, 2010; 1.

[4] D. Astruc, "Química Organometálica", 1ª ed, Barcelona, Reverté, 2003; 191, 23; 386;388;22.

[5] K. Weissermel, H. J. Arce, "Química Orgánica Industrial", Barcelona, Reverté, 1981; 167; 120.

[6] Halcon Internacional, "Procedimiento para la Epoxidación de Olefinas", US, C07D301/20, 29 julio 1967.

[7] F. Jardine, J. Osborn, G. Wilkinson, J. Young, "The Preparation and Properties of Tris(triphenylphosphine)halogenorhodium (I) and some reactions there of including Catalytic Homogeneous Hydrogenation of Olefins and Acetylenes and their derivates", J. Chem. Soc. A,: 1966; 1711-1732.



- [8] J. Xie, S. Zhu, Q. Zhou, "Transition Metal-Catalyzed Enantioselective Hydrogenation of Enamines and Imines", American Chemical Society, 111, 2010; 1713-1760.
- [9] S. Kobayashi, H. Ishitani, "Catalytic Enantioselective Addition to Imines", American Chemical Society, 99, 1999; 1069-1094.
- [10] J. Samec, J.. Backvall, P. Andersson, P. Brandt, "Mechanistic aspects of Transition Metal-Catalyzed Hydrogen Transfer Reactions", Chem. Soc. Rev., 35, 2006; 237-248.
- [11] N. Uematsu, A. Fujii, S. Hashiguchi, T. Ikariya, R. Noyori, "Asymmetric Transfer Hydrogenation of Imines", American Chemical Society, 118 (20), 1996; 4916-4917.
- [12] T. Nishiguchi, K. Tachi, J. Fukuzumi, Transfers Hydrogenation and Transfers Hydrogenolysis. V. "Hydrogen Transfers from Amines, Ethers, Alcohols and Hydroaromatics compounds to Olefins Catalyzed by Chlorotris(triphenylphosphine) rhodium (I)", J. Org. Chem., 40 (2), 1975; 237-240.
- [13] R. Usón, L. A. Oro, R. Sariego, M. A. Esteruelas, "Catalytic Transfer Hydrogenation by Cationic Rhodium (I) Complexes", J. Organometallic Chem., 214 (3), 1981; 399-404.
- [14] C. Sens Llorca, "New Mono-and Dinuclear Ruthenium Complexes containing the 3,5-bis(2-pyridil)pyrazole Ligand. Synthesis, Characterization and Applications", Doctor en química, Gerona, España, Universidad de Gerona, 2005; 5.

- [15] L. Wilfred, L. Christina, Chai, "Purification of Laboratory Chemicals", 6<sup>a</sup> ed, USA, Elsevier, 2009; 154.
- [16] D. Shriver, M. Drezdzon, "The Manipulation of Air-Sensitive Compounds", 2<sup>a</sup> ed, Canada, Jhon Wiley & Sons, 1986; 30.
- [17] B. Aranda, "Hidrogenación de Iminas Catalizada por Compuestos de Rutenio (II) con ligandos Polipiridínicos y Fósforo Nitrógeno", Químico, Santiago, Chile, Universidad de Chile, 2011.
- [18] S. Komiya, "Synthesis of Organometallic Compounds: a practical guide", John Wiley & Sons, 1997; 196.
- [19] C.Zuñiga, S. Moya, M. Fuentealba, B. Aranda, P. Aguirre, "Catalytic Hydrogenation of N-benzylidenaniline using a new complex of Ruthenium (II) derived from 2-ferrocenyl-1,8-naphthyridine", Inorganic Chemistry Communications, 14 (6), 2011; 964-967.
- [20] R. Crabtree, E. Peris, "Química Organometálica de los metales de transición", 2<sup>a</sup> ed, Castelló de la Plana, Universitat Jaume, 1997; 336.
- [21] S.Clapham, A.Hadzovic, R. Morris, "Mechanisms of the H<sub>2</sub>-hydrogenation and Transfer Hydrogenation of polar bonds catalyzed by Ruthenium Hydride complexes", Coordination Chemistry Reviews, 248, 2004; 2201-2237.

[22] K. Abdur-Rashid, A. J. Lough, R. H. Morris, "Ruthenium Dihydride  $\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_2((\text{R};\text{R})\text{-cyclohexyldiamine})$  and Ruthenium Monohydride  $\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_2((\text{R},\text{R})\text{-cyclohexyldiamine})$ : Active Catalyst and Catalyst Precursor for the Hydrogenation of Ketones and Imines", *Organometallics*, 19, 2000; 2655-2657.

[23] K. Abdur-Rashid, A. J. Lough, R. H. Morris, "RuHCl(diphosphine)(diamine): Catalyst Precursor for the Stereoselective Hydrogenation of Ketones and Imines", *Organometallics*, 20(6), 2001; 1047-1049.

## 10. Anexo

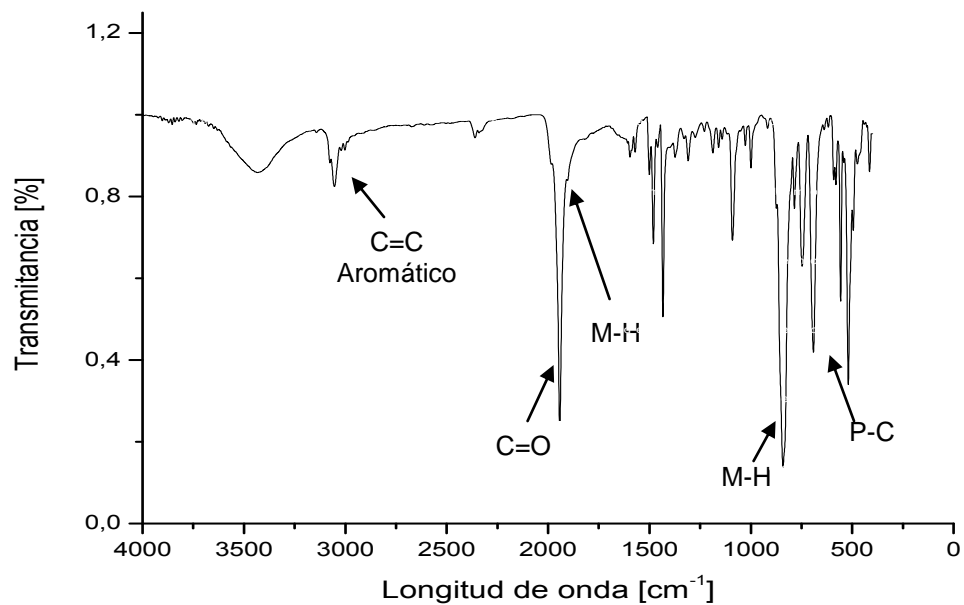


Figura 26: Espectro IR del complejo [Ru(PPh<sub>2</sub>Quin)(H)(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub>.

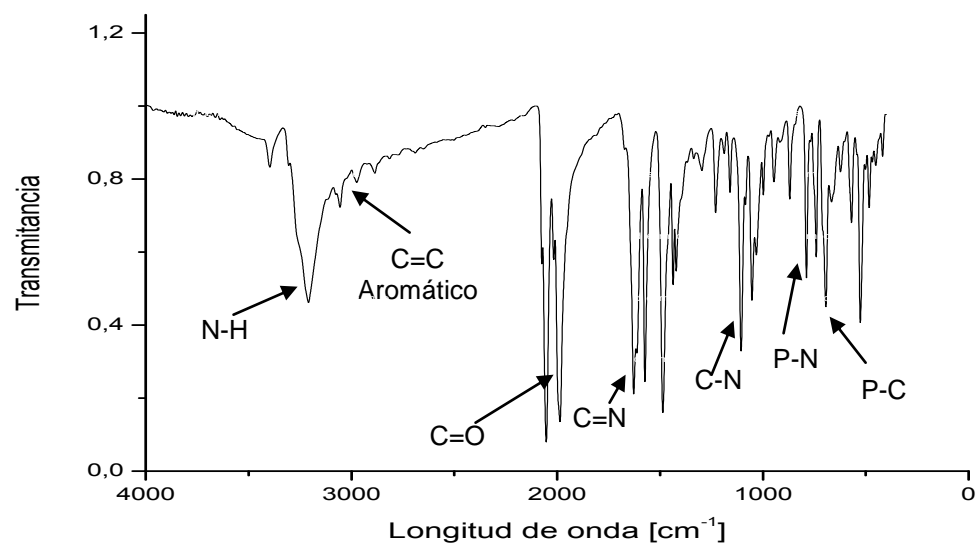


Figura 27: Espectro IR del complejo Ru(NHPPH<sub>2</sub>Pyr)(CO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

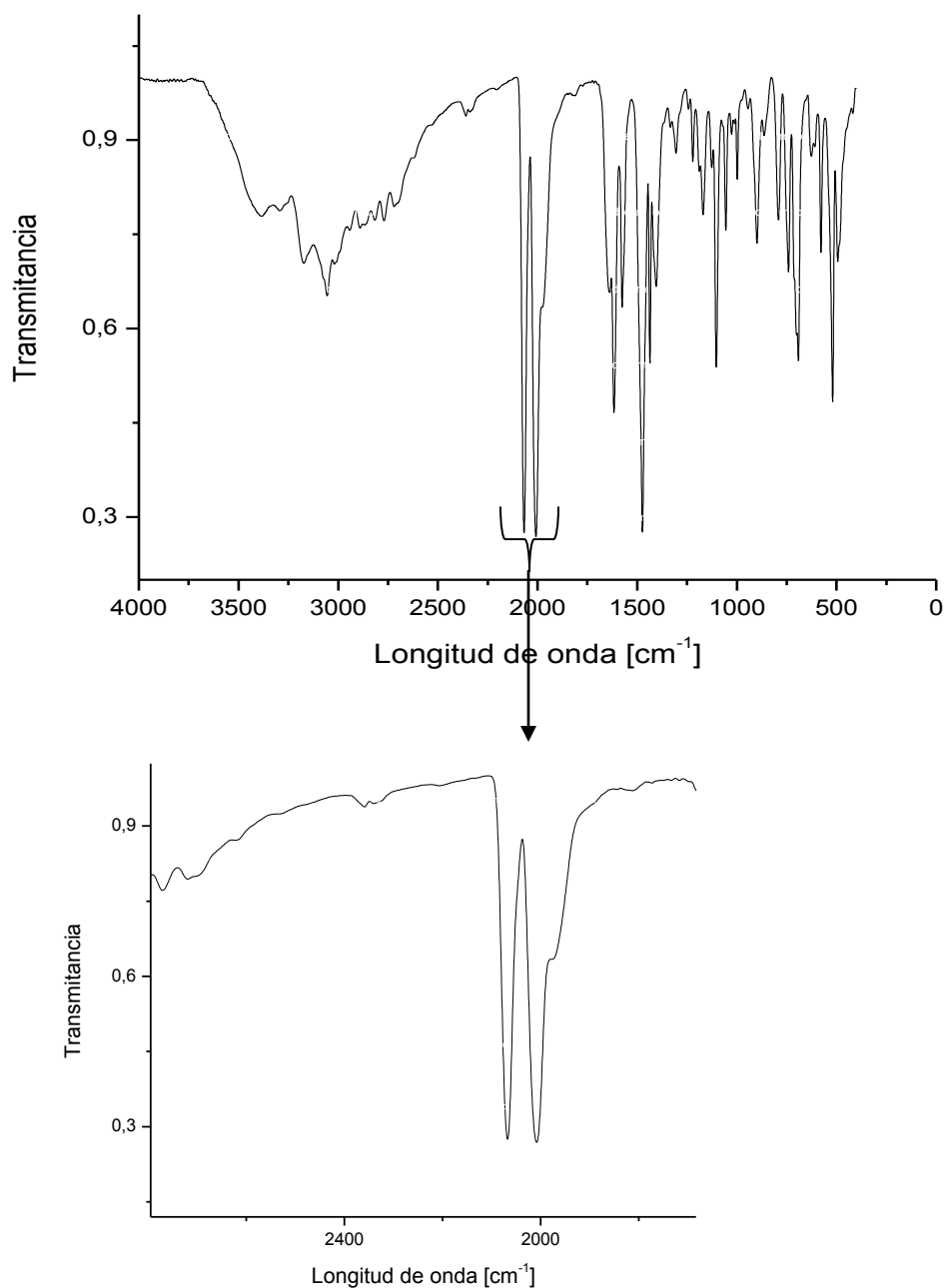


Figura 28: Espectro IR del complejo  $\text{Ru}(\text{NHPPH}_2\text{Pyr})(\text{CO})_2\text{Cl}_2$

Nota: este espectro IR corresponde a la mezcla de isómeros del complejo  $\text{Ru}(\text{NHPPH}_2\text{Pyr})(\text{CO})_2\text{Cl}_2$ , en el cual podemos apreciar la aparición de más bandas pertenecientes a los grupos CO, con lo cual podemos inferir la presencia de un isómero que contiene sólo un grupo carbonilo, más los isómeros di-carbonilos.

# Ligando NHPPh<sub>2</sub>Pyr

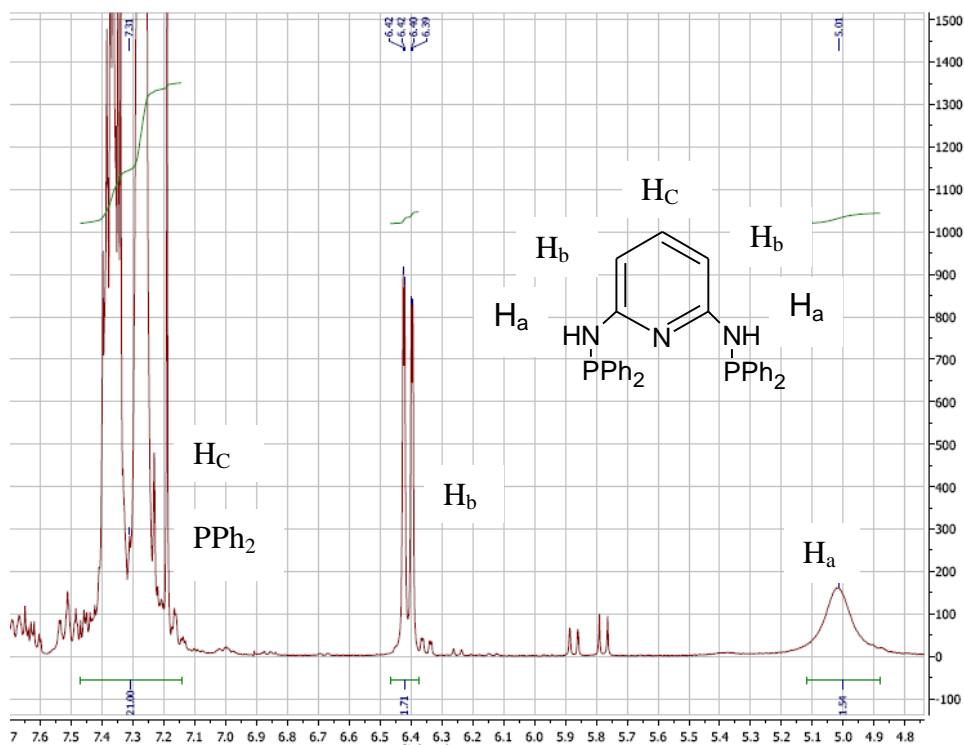


Figura 29: Espectro RMN <sup>1</sup>H del ligando (NHPPh<sub>2</sub>Pyr).

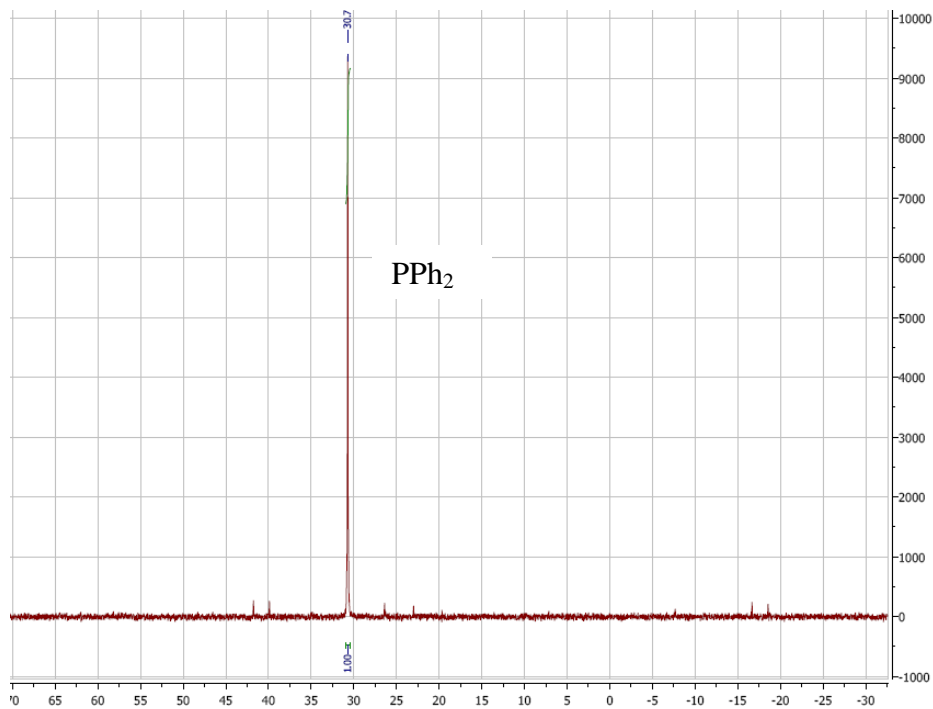


Figura 30: Espectro RMN <sup>31</sup>P del ligando (NHPPh<sub>2</sub>Pyr).

Complejo [Ru(PPh<sub>2</sub>Quin)H(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub>.

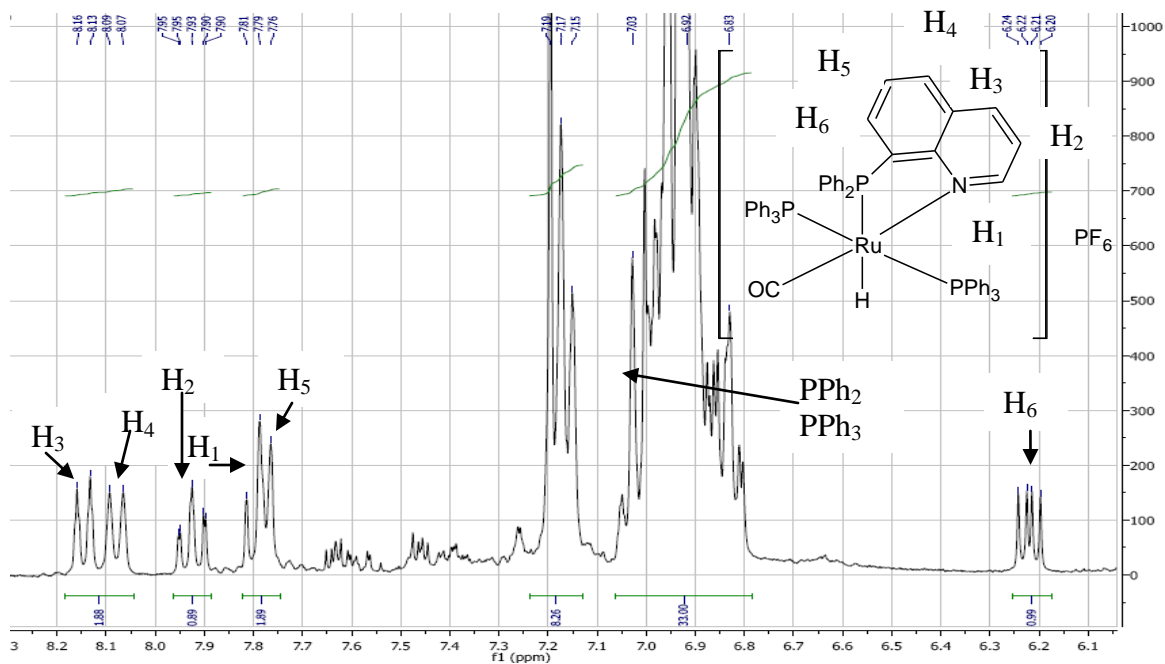


Figura 31: Espectro RMN <sup>1</sup>H del complejo [Ru(PPh<sub>2</sub>Quin)H(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub>.

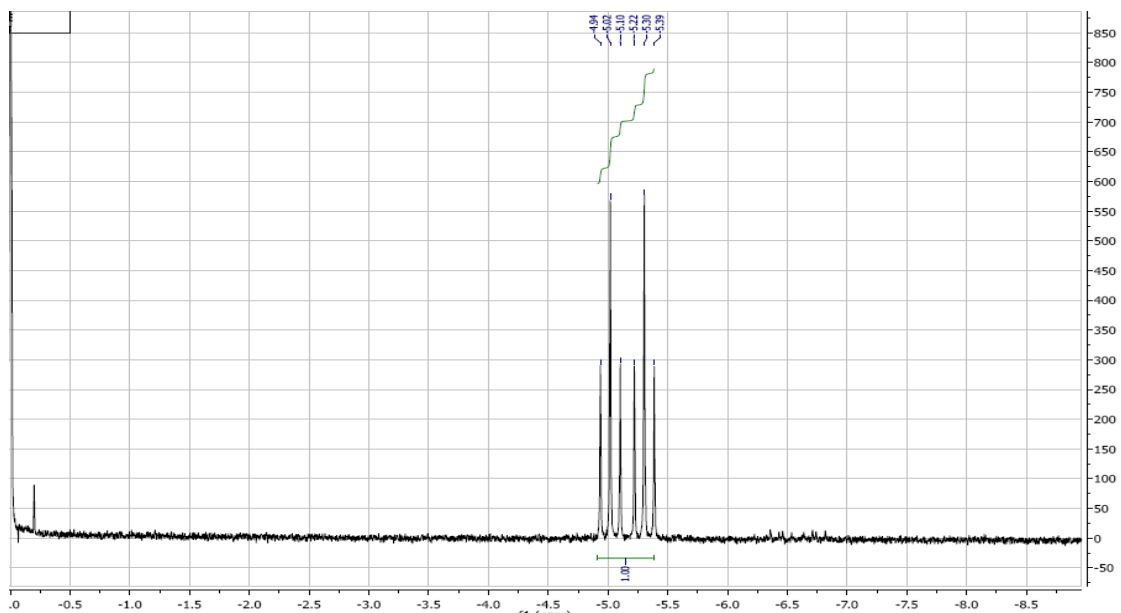


Figura 32: Espectro RMN <sup>1</sup>H del complejo [Ru(PPh<sub>2</sub>Quin)H(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub>.  
Zona Hidruro.

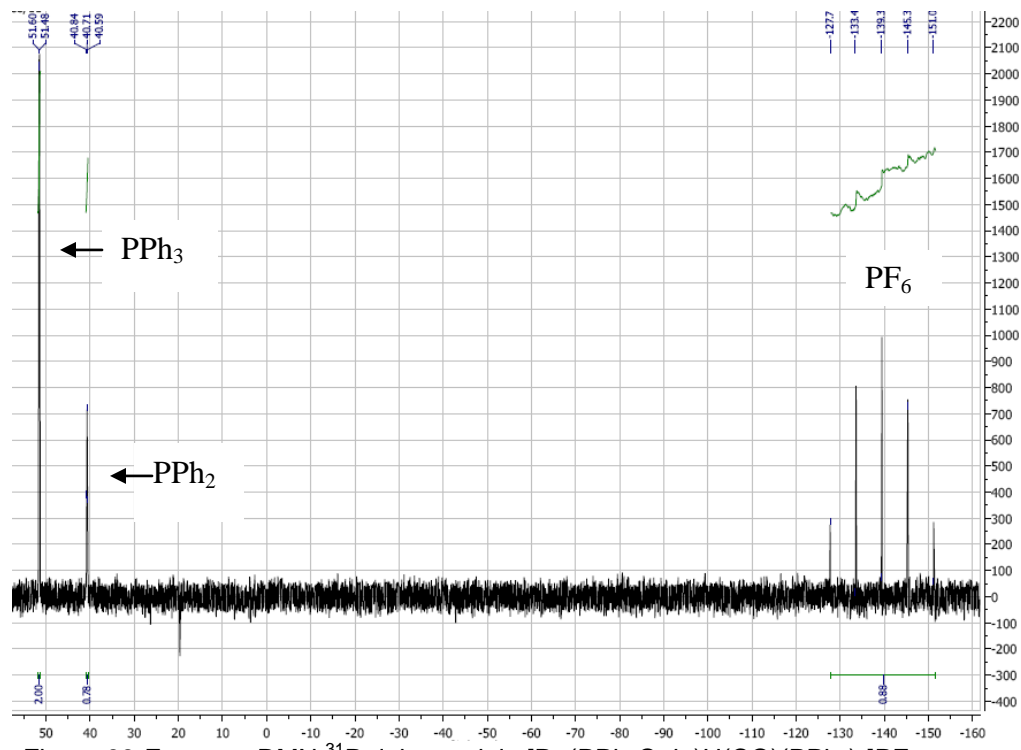


Figura 33 Espectro RMN  $^{31}\text{P}$  del complejo  $[\text{Ru}(\text{PPh}_2\text{Quin})\text{H}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$ .

Complejo  $\text{Ru}(\text{NHPPH}_2\text{Pyr})(\text{PPh}_3)\text{Cl}_2$

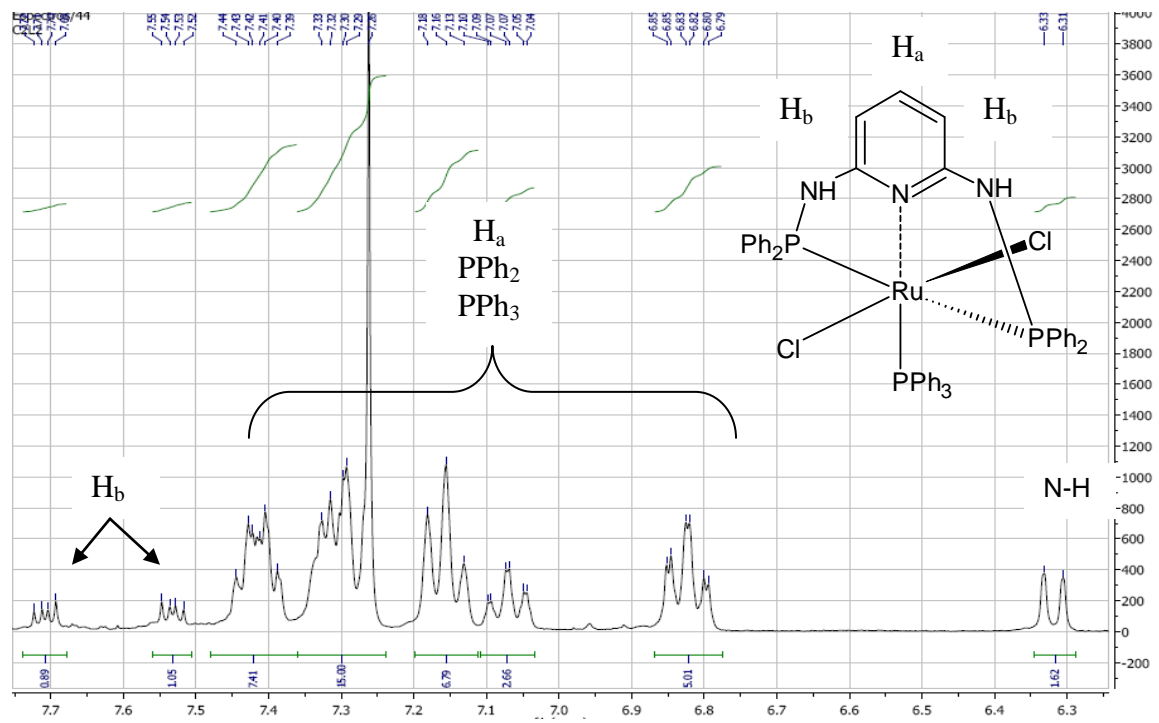


Figura 34: Espectro RMN  $^1\text{H}$  del complejo  $\text{Ru}(\text{NHPPH}_2\text{Pyr})(\text{PPh}_3)\text{Cl}_2$ .



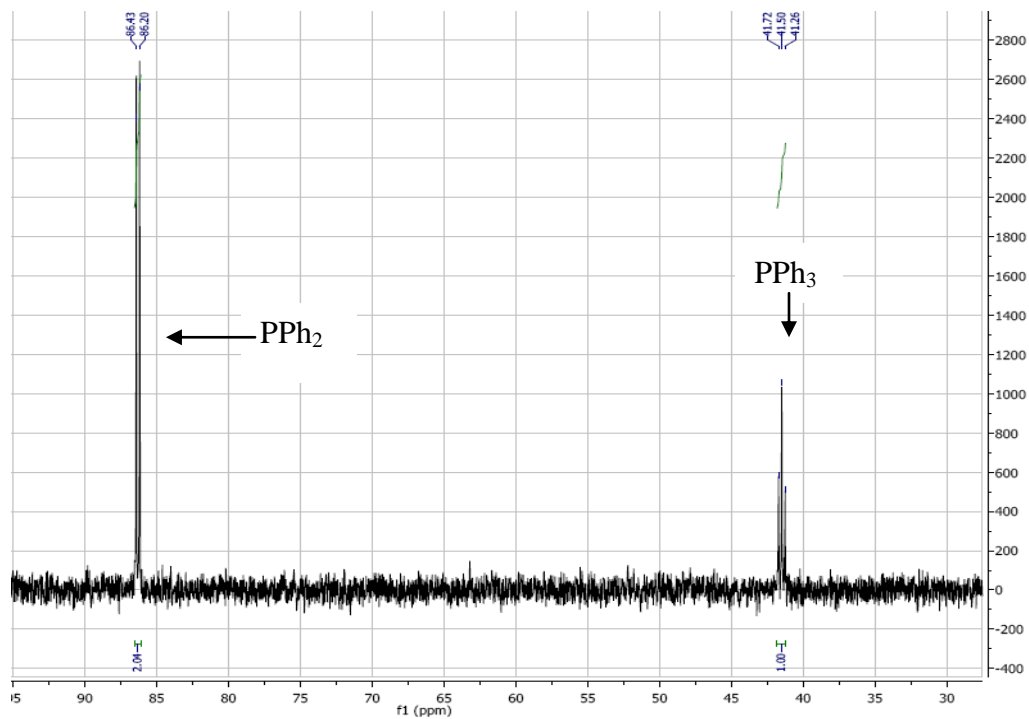


Figura 35: Espectro RMN  $^{31}\text{P}$  del complejo  $\text{Ru}(\text{NHPPH}_2\text{Pyr})(\text{PPh}_3)\text{Cl}_2$ .

Complejo  $\text{Ru}(\text{NHPPH}_2\text{Pyr})(\text{CO})_2\text{Cl}_2$

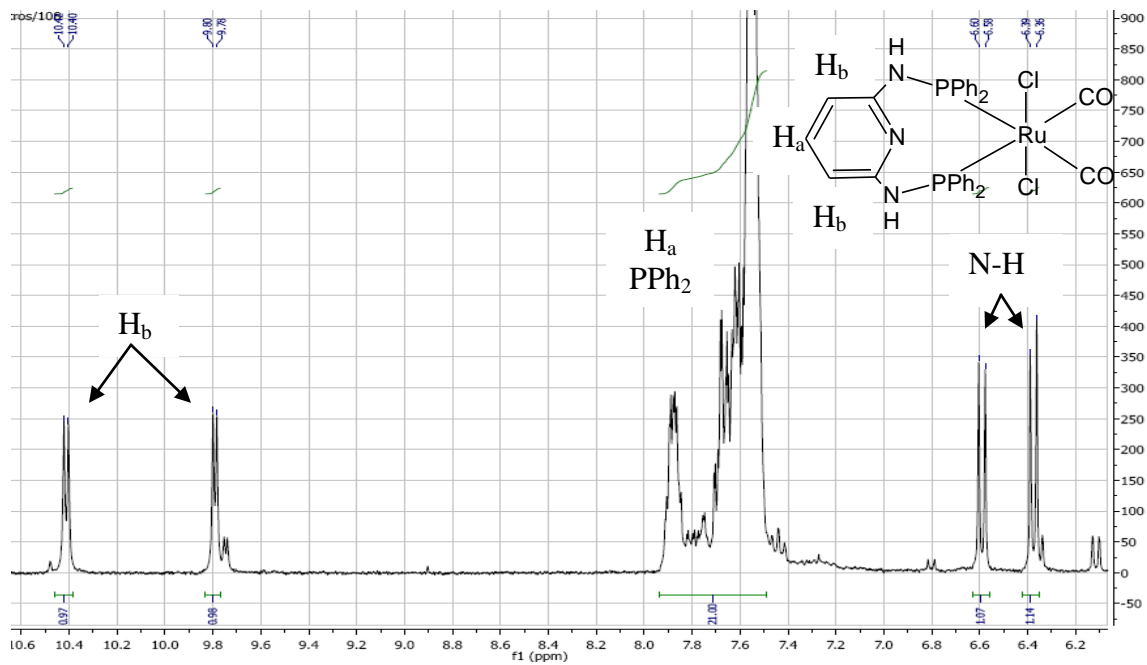


Figura 36: Espectro RMN  $^1\text{H}$  del complejo  $\text{Ru}(\text{NHPPH}_2\text{Pyr})(\text{CO})_2\text{Cl}_2$ .

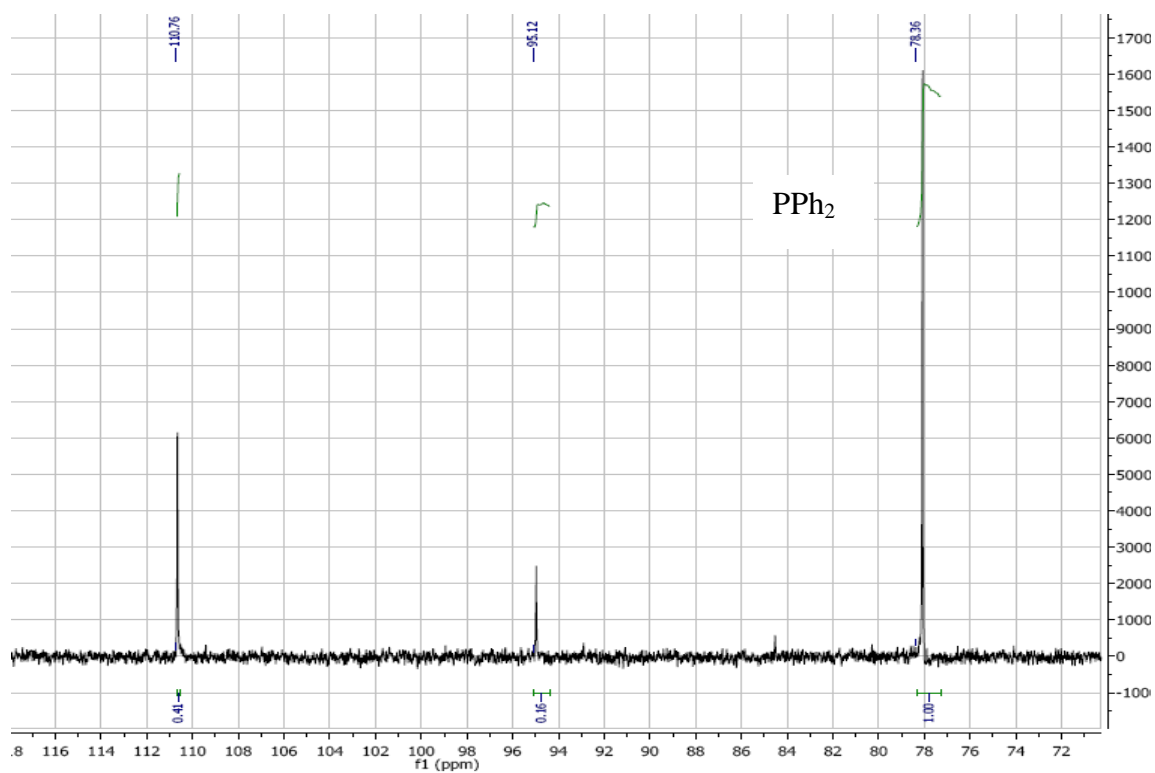


Figura 37: Espectro RMN  $^{31}\text{P}$  del complejo  $\text{Ru}(\text{NHPPH}_2\text{Pyr})(\text{CO})_2\text{Cl}_2$ .