

Hidrogenación de benzaldehído e hidroformilación de 1-hexeno catalizadas por complejos de rutenio (II)

Félix Rosillo y Merlin Rosales

*Laboratorio de Química Inorgánica. Departamento de Química. Facultad de Ciencias
La Universidad del Zulia. Apdo 526. Maracaibo, Venezuela.*

Recibido: 2-11-93 Aceptado: 25-02-94

Resumen

Los complejos $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PR}_3)_2]$, $[\text{RuHCl}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2]$ y $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{NCMe})_2(\text{PR}_3)_2]\text{BF}_4$ ($\text{R} = \text{Cy}$, ^tBu) mostraron ser catalizadores eficientes para la hidrogenación de benzaldehído a alcohol bencílico usando tolueno como solvente, bajo condiciones moderadas de temperatura y presión (100°C , 4 atm. H_2). Los complejos fosfinados de rutenio mostraron el siguiente orden de reactividad: $\text{P}^t\text{Bu}_3 > \text{PCy}_3 \approx \text{PPh}_3$; además se encontró que los compuestos neutros eran más activos que los catiónicos y los complejos monocarbonílicos más que los dicarbonílicos. Estas evidencias son indicativas de que la adición oxidativa de hidrógeno es el paso determinante de la velocidad de hidrogenación de benzaldehído. Finalmente, se encontró que los sistemas $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{NCMe})(\text{PR}_3)(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ ($\text{R} = \text{Ph}$, OPh , Cy) fueron catalizadores eficientes pero poco selectivos para la hidroformilación de 1-hexeno bajo condiciones moderadas de reacción ($T = 120\text{-}150^\circ\text{C}$, $P = 100$ atm. H_2/CO).

Palabras claves: Rutenio, hidrogenación, hidroformilación, fosfinas, catálisis.

Hydrogenation of benzaldehyde e hydroformilation of 1-hexene catalyzed by ruthenium (II) complexes

Abstract

The complexes $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PR}_3)_2]$, $[\text{RuHCl}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2]$ and $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{NCMe})_2(\text{PR}_3)_2]\text{BF}_4$ ($\text{R} = \text{Cy}$, ^tBu) showed to be efficient catalysts for the hydrogenation of benzaldehyde to benzylalcohol, using toluene as the solvent, under mild conditions of temperature and pressure (100°C , 4 atm. H_2). The phosphine complexes of ruthenium showed the following reactivity order: $\text{P}^t\text{Bu}_3 > \text{PCy}_3 \approx \text{PPh}_3$; furthermore, the neutral complexes were more active than the cationic ones and the monocarbonyl compounds were more active than the dicarbonyl complexes. These facts accord well with the oxidative addition of dihydrogen been the rate determining step. Finally, the systems of the type $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{NCMe})(\text{PR}_3)(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ ($\text{R} = \text{Ph}$, OPh , Cy) were efficient but not selective catalysts for the hydroformylation of 1-hexene under moderate reaction conditions ($T = 120\text{-}150^\circ\text{C}$, $P = 100$ atm. H_2/CO).

Key words: Ruthenium, hydrogenation, hydroformylation, phosphine, catalysis.

Introducción

La química de los complejos carbonil-haluro de rutenio (II) con ligandos fosfinas, así como la de sus derivados hidruros es muy rica y compleja. Complejos con las estequiometrías $[\text{RuX}_2(\text{CO})(\text{PR}_3)_3]$, $[\text{RuX}_2(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2]$, $[\text{RuHX}(\text{CO})(\text{PR}_3)_3]$ y $[\text{RuHX}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2]$ han sido sintetizados y caracterizados en varias formas isoméricas (1,2). El complejo $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$, obtenido inicialmente por Vaska y Diluzio, ha sido uno de los complejos de rutenio más ampliamente estudiado (3). La química de coordinación de $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ está gobernada por reacciones de sustitución tanto de ligando fosfinas en posición *trans* al hidruro como del ligando cloruro, por su interacción con ácidos orgánicos e inorgánicos, y por reacciones de inserción de compuestos orgánicos insaturados en el enlace Ru-H. Por otra parte, el complejo $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ ha sido utilizado como catalizador en reacciones de isomerización e hidrogenación de olefinas, hidrogenación de aldehídos y cetonas, en la reducción de nitrobenzenos y de compuestos aromáticos heteronucleares (4).

Otros compuestos análogos a $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ han sido sintetizados utilizando fosfinas voluminosas tales como triciclohexilfosfina (PCy_3) y metil- o etil-ditertbutilfosfina ($\text{P}^t\text{Bu}_2\text{R}$) (5,6).

Los ligandos voluminosos del tipo triaril o trialquilfosfina tales como PCy_3 , P^tBu_3 y P^iPr_3 , promueven propiedades físicas y químicas no usuales en los complejos organometálicos de los metales de transición. Así, por ejemplo, estos ligandos promueven la formación y estabilización de hidruros, estabilizan especies coordinativamente insaturadas y además, son capaces de inducir reacciones de abstracción de grupos carbonílicos de alcoholes primarios (7). Más recientemente se ha encontrado que los complejos pentacoordinados de rutenio y osmio, con fosfinas de este tipo, reaccionan con

hidrógeno molecular para dar origen a complejos de dihidrógeno del tipo $\text{MHCl}(\eta^2\text{-H}_2)(\text{CO})(\text{PR}_3)_2$ (7,8).

En este trabajo se reporta la síntesis y caracterización de una serie de complejos de rutenio con ligandos triciclohexil y tritertbutilfosfina, y su uso como precursores catalíticos en reacciones de hidrogenación de aldehídos y de hidroformilación de olefinas con la finalidad de estudiar la influencia de los factores estéricos y/o electrónicos de estos ligandos sobre la velocidad de reacción.

Materiales y Métodos

Todas las reacciones fueron realizadas con una rigurosa exclusión de aire, mediante técnicas de Schlenck, líneas de alto vacío y una cámara de trabajo en atmósfera controlada (Glove Box), utilizando argón como gas inerte. El benzaldehído y el 1-hexeno fueron purificados por destilación a presión reducida. Los solventes fueron secados por procedimientos conocidos y destilados bajo atmósfera inerte antes de ser usados.

Los complejos sintetizados fueron caracterizados principalmente por espectroscopía infrarroja (IR) mediante el empleo de un espectrofotómetro NICOLET FT-IR 5DXC, y resonancia magnética nuclear de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ mediante un instrumento Bruker AM-300 usando tetrametilsilano y ácido fosfórico como estándar respectivamente. Los espectros infrarrojos fueron tomados en estado sólido, preparando pastillas de KBr, y los espectros de RMN fueron realizados utilizando cloroformo deuterado como solvente.

Los complejos $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ (9), $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2]$ (5), $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{NCMe})_2(\text{PR}_3)_2]\text{BF}_4$ (4) y $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{NCMe})(\text{PR}_3)_2]$ (4) fueron sintetizados de acuerdo con los métodos previamente reportados en la literatura.

Síntesis del

[RuH(CO)(NCMe)₂(PCy₃)₂]BF₄:

A una suspensión del [RuHCl(CO)(PCy₃)₂] (0,38 gr., 0,47 mmol) en acetonitrilo (50 ml) se agrega el tetrafluoroborato de sodio (0,25 g., 2,27 mmol). Esta solución se calienta suavemente hasta que se torna amarillo pálido (aproximadamente dos horas). La mezcla de reacción se filtra y luego se evapora al vacío hasta sequedad. El sólido obtenido se lava con varias porciones de éter dietílico y posteriormente se disuelve en una pequeña cantidad de diclorometano. Finalmente, se agrega éter de petróleo obteniendo de esta forma un sólido de color crema. (rendimiento 95%).

Síntesis del [RuHCl(CO)₂(PCy₃)₂]

Se disuelve la triciclohexilfosfina (0,94 g, 1,22 mmol), en 2-metoxietanol desoxigenado (30 ml) y la solución se coloca a reflujo con una agitación violenta. Luego se agrega una solución que contiene tricloruro de rutenio trihidratado (0,32 g, 1,22 mmol) disuelto en 2-metoxietanol (50 ml) y formaldehído acuoso (20 ml). La mezcla de reacción se mantiene a reflujo durante 15 horas, obteniéndose un precipitado de color amarillo, el cual se lava con etanol, agua, etanol y éter de petróleo y posteriormente se seca al vacío (rendimiento 45 %).

Síntesis de [RuHCl(CO)₂(P^tBu₃)₂]

La síntesis de este complejo fue realizada de una manera análoga a la síntesis anterior, manteniendo el reflujo durante 20 horas. Al final de la reacción, la solución se concentra hasta un cuarto de su volumen inicial y luego se enfría a -10°C, obteniéndose un sólido de color amarillo intenso. (rendimiento 50 %).

Hidrogenación de Benzaldehído

En un reactor de acero de 125 ml se introduce un vaso de vidrio pyrex que contiene el catalizador, el sustrato (benzaldehído), el solvente (tolueno) y una barra magnética. El sistema se desoxigena tres veces con hidrógeno y luego se calienta en un baño de aceite de silicona termostado a la temperatura deseada (100°C), comenzando inmediatamente la agitación. Luego de un tiempo de estabilización (aproximadamente 30-45 min), el reactor fue cargado a la presión requerida (4 atm H₂). Este instante se toma como tiempo cero para la reacción. La reacción fue seguida midiendo el consumo de hidrógeno en función del tiempo. El rendimiento de las reacciones se mantuvo por debajo del 10 % con la finalidad de utilizar el método de las velocidades iniciales. El consumo de hidrógeno fue convertido en concentración del alcohol bencílico tomando en cuenta la estequiometría de la reacción. Los datos fueron graficados como concentración molar de alcohol bencílico en función del tiempo obteniéndose líneas rectas; las velocidades iniciales de la hidrogenación fueron obtenidas de las pendientes correspondientes. Todas las rectas fueron ajustadas por programas convencionales de regresión lineal hasta valores de r² mayores de 0,97.

Hidroformilación de 1-hexeno

En un reactor de acero de alta presión de 75 ml. se introduce un vaso de vidrio pyrex que contiene el catalizador, preparado *in situ* por reacción del complejo [RuH(CO)(NCMe)₂(PPh₃)₂]BF₄ con exceso de ligando, el sustrato 1-hexeno (1 ml), tolueno como solvente (5 ml) y una barra magnética. El sistema se desoxigena tres veces con hidrógeno y se carga con una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono hasta una presión de 100 atm, luego se introduce en un horno termostado a la temperatura deseada y se comienza inmediatamente la

agitación. Este momento se toma como tiempo cero de la reacción. Después de 20 horas, el reactor se enfría rápidamente en hielo, se libera el exceso de presión y la mezcla de reacción se analiza por cromatografía de gases.

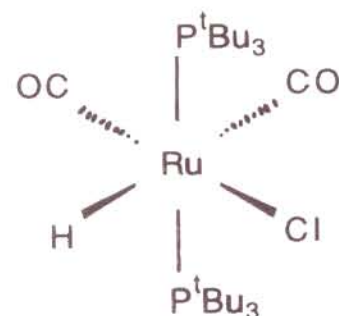
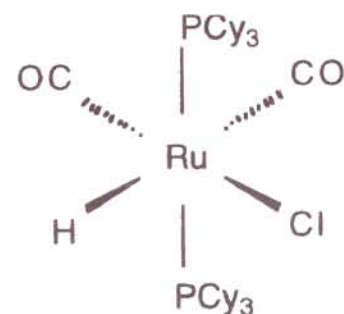
Resultados y Discusión

1. Los complejos de $[\text{RuHCl}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2]$

El complejo dicarbonílico de rutenio $[\text{RuHCl}(\text{CO})_2(\text{PCy}_3)_2]$ fue sintetizado inicialmente por Moers y colaboradores (10) haciendo pasar una corriente suave de monóxido de carbono a través de una solución de complejo $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2]$ en benceno. En este trabajo se logró la síntesis directa de este complejo a partir de la reacción de tricloruro de rutenio hidratado, triciclohexilfosfina y formaldehído acuoso en 2-metoxietanol en ebullición durante 15 horas. Transcurrido este tiempo se obtiene un sólido cristalino de color amarillo, el cual se filtra y se lava con etanol, agua, etanol y éter de petróleo.

El espectro I.R. muestra dos bandas ubicadas a 2830 y 2915 cm^{-1} correspondientes a los estiramientos C-H de las triciclohexilfosfinas, dos bandas muy fuertes a 2020 y 1930 cm^{-1} las cuales fueron atribuidas a los grupos carbonílicos y una banda media a 1950 cm^{-1} característica del estiramiento rutenio-hidruro. El espectro ^1H R.M.N. muestra las señales características de los protones de las triciclohexilfosfinas entre $1,2$ y $2,4 \text{ ppm}$ y una señal triplete centrada en $-5,4 \text{ ppm}$ con una constante de acoplamiento de 20 Hz , característica de un ligando hidruro acoplado a dos átomos de fósforo en posición *cis*. Estos datos son iguales a los reportados en el trabajo original (10).

El correspondiente complejo de triterbutilfosfina fue preparado de manera análoga, aumentando el tiempo de reacción a



20 horas y precipitando el complejo por concentración hasta un volumen pequeño y enfriando a -10°C . El sólido obtenido de color amarillo muestra en el espectro I. R. señales anchas de intensidad media entre 2865 y 3020 cm^{-1} correspondientes a los estiramientos C-H de los ligandos triterbutilfosfina, dos bandas muy fuertes a 1950 y 2030 cm^{-1} atribuidas a los dos ligandos carbonílicos y una banda de intensidad media a 1980 cm^{-1} , correspondiente al estiramiento rutenio-hidruro. Este espectro se corresponde muy bien con el espectro del complejo similar con triciclohexilfosfina.

Para estos complejos se sugiere una geometría octaédrica con los dos ligandos fosfinas en posición mutuamente *trans* y los dos ligando carbonilos en posición mutuamente *cis*.

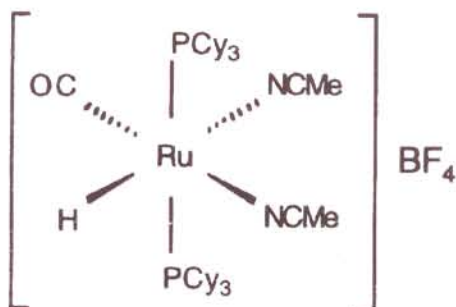
Es necesario resaltar que este método sintético presenta varias ventajas con respecto al método original reportado por Moers y colaboradores (10), entre las cuales se pueden mencionar: a) los complejos di-

carbonílicos son sintetizados en un solo paso, b) no es necesario tener el complejo pentacoordinado $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PR}_3)_2$ como material de partida y c) se elimina el problema de tener que trabajar con monóxido de carbono.

2 El complejo

$[\text{RuH}(\text{CO})(\text{NCMe})_2(\text{PCy}_3)_2]\text{BF}_4$

El complejo catiónico de rutenio $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{NCMe})_2(\text{PCy}_3)_2]^+$ puede ser obtenido en altos rendimientos por reacción del $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2]$ con tetrafluoroborato de sodio utilizando acetonitrilo como solvente.



Este compuesto es un sólido cristalino de color crema, estable al aire. Es muy soluble en acetonitrilo, acetona, cloroformo y moderadamente soluble en solventes de baja polaridad tales como benceno, tolueno y tetrahidrofurano. El espectro I.R. muestra a 2830 y 2915 cm^{-1} dos bandas correspondientes a los estiramientos C-H de las triciclohexilfosfinas, una banda de intensidad media a 2020 cm^{-1} atribuida al estiramiento C-O del ligando carbonilo y una banda muy fuerte a 1100 cm^{-1} característica del anión BF_4^- .

Estos datos espectroscópicos se corresponden bien con aquellos reportados para el complejo análogo de trifenilfosfina (4), por lo tanto se sugiere que estos complejos presentan la misma estereoquímica.

3. Hidrogenación Homogénea de Benzaldehído

La hidrogenación de aldehído es una reacción de gran interés debido a que está relacionada con los famosos procesos industriales OXO y ALDOX. Asimismo, es de gran utilidad en síntesis orgánica y, además, puede ser utilizada como un modelo simple para la reacción de hidrogenación de CO y sus implicaciones en la química de Fischer-Tropsch (11, 12). Ejemplos de catalizadores activos para esta reacción son relativamente escasos, siendo complejos de rutenio los más eficientes hasta el momento (13).

Recientemente, nuestro grupo de investigación ha reportado el primer estudio cinético y mecanístico detallado para la hidrogenación homogénea de benzaldehído catalizada por $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{NCMe})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ (14). En el presente trabajo nosotros también reportamos el uso de otros compuestos análogos de rutenio con fosfinas voluminosas tales como triciclohexil y tri-*n*-butilfosfina.

Los complejos de rutenio del tipo $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PR}_3)_2]$, $[\text{RuHCl}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2]$ y $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{NCMe})_2(\text{PR}_3)_2]\text{BF}_4$, donde R = PCy_3 , P^tBu_3 , mostraron ser catalizadores eficientes para la reducción homogénea de benzaldehído usando tolueno como solvente, bajo condiciones moderadas de temperatura y presión. Las reacciones se llevaron a cabo a 100°C y una presión de 4 atmósferas de hidrógeno a fin de medir las velocidades de una manera más conveniente; sin embargo, las reacciones pueden ser realizadas bajo condiciones más suaves. El tolueno se eligió como solvente debido a que éste sirve como una prueba interna para verificar la homogeneidad de la reacción. Durante las corridas catalíticas no se observó hidrogenación del anillo aromático del tolueno lo cual, unido a la excelente reproducibilidad de los resultados, constituyen una fuerte evidencia de que la reacción es genuinamente homogénea. Además, estos com-

Tabla 1
Hidrogenación catalítica de benzaldehído catalizada por complejos de rutenio (II)

Catalizadores	Velocidad ^a	Turnover ^b
[RuHCl(CO)(PPh ₃) ₃]	6,00 x 10 ⁻⁴	1100
[RuHCl(CO)(PCy ₃) ₂]	5,68 x 10 ⁻⁴	1050
[RuH(CO)(NCMe) ₂ (PPh ₃) ₂] ⁺	3,50 x 10 ⁻⁶	10
[RuH(CO)(NCMe) ₂ (PCy ₃) ₂] ⁺	3,41 x 10 ⁻⁶	10
[RuHCl(CO) ₂ (PCy ₃) ₂]	8,88 x 10 ⁻⁶	20
[RuHCl(CO) ₂ (PBu ₃) ₂]	1,24 x 10 ⁻⁵	30
[RuHCl(CO)(NCMe)(PPh ₃) ₂]	1,26 x 10 ⁻³	2300

a: M.seg⁻¹; b: moles de alcohol bencílico / mol Ru (1 hora)

plejos mostraron ser selectivos bajo estas condiciones de reacción, obteniéndose como único producto el alcohol bencílico.

La producción de alcohol bencílico incrementa linealmente con el tiempo hasta un 20 % de conversión en todos los casos; sin embargo, como se mencionó anteriormente, las velocidades se calcularon a conversiones inferiores al 10 % para aplicar el Método de las Velocidades Iniciales.

Se ha reportado previamente que la velocidad de hidrogenación de aldehídos catalizada por los complejos de rutenio [RuHCl(CO)(PPh₃)₃] (15) y [RuH(CO)(NCMe)₂(PPh₃)₂]BF₄ (14) mostraron una dependencia de primer orden con respecto a la concentración del catalizador, del aldehído, y a la presión o concentración de hidrógeno molecular; se sugiere que los complejos utilizados como catalizadores en este trabajo presentan una cinética y un mecanismo de reacción similar en virtud de sus analogías.

En la Tabla 1 se muestran las velocidades iniciales y los "turnover numbers" para la hidrogenación homogénea de Benzaldehído, utilizando los complejos de rutenio con fosfinas voluminosas con la finali-

dad de establecer el efecto de los ligandos sobre la actividad catalítica de los mismos.

Como puede observarse en la Tabla 1, el complejo [RuHCl(CO)(PCy₃)₂] muestra esencialmente la misma actividad catalítica que el complejo análogo de trifenilfosfina, [RuHCl(CO)(PPh₃)₃], aun cuando se esperaba que el complejo de triciclohexilfosfina fuese más activo debido a que éste es un complejo coordinativamente insaturado y el ligando triciclohexilfosfina es algo más básico que la trifenilfosfina. Algo similar ocurre cuando se comparan los sistemas catiónicos [RuH(CO)(NCMe)₂(PR₃)₂]BF₄.

Por otra parte, si se comparan los complejos [RuHCl(CO)(PR₃)₂] con sus correspondientes complejos catiónicos [RuH(CO)(NCMe)₂(PR₃)₂]⁺ se observa que los complejos neutros son más activos que los complejos catiónicos. Esto puede ser explicado por el hecho de que la adición oxidativa de hidrógeno, sugerida como el paso determinante de la hidrogenación de aldehídos cuando se utilizan diversos complejos de rutenio con ligandos trifenilfosfinas (14, 15), está más favorecida en los complejos neutros que en los complejos catiónicos.

Otro aspecto que se puede resaltar de la Tabla 1 es que los complejos dicarbonílicos $[\text{RuHCl}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2]$ son menos activos catalíticamente que los correspondientes complejos monocarbonílicos de rutenio $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PR}_3)_n]$ donde $\text{R} = \text{PCy}_3, \text{P}^t\text{Bu}_3,$ y $n=2,3$. Así, por ejemplo, el complejo dicarbonílico de triciclohexilfosfina es aproximadamente 50 veces menos activo que el complejo monocarbonílico para la hidrogenación homogénea de benzaldehído. Existen dos argumentos que pueden explicar este hecho. El primero es que el complejo dicarbonílico es un complejo octaédrico de 18 electrones en su capa de valencia, mientras que la especie monocarbonílica es una especie coordinativamente insaturada de 16 electrones, que presenta una geometría de pirámide de base cuadrada con un sitio de coordinación vacante que permitiría la asociación del sustrato aldehídico, y por lo tanto su activación. El segundo hecho es que el ligando carbonílico es un ligando π -aceptor muy fuerte y, por lo tanto, mientras más ligandos de este tipo presente el complejo más desfavorecida estará la adición oxidativa del hidrógeno sobre el complejo y, por ende, la velocidad en la hidrogenación de benzaldehído disminuirá considerablemente.

Cuando se comparan los complejos dicarbonílicos de triciclohexil y triterbutilfosfina $[\text{RuHCl}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2]$ se puede observar que el complejo de triterbutilfosfina tiene una velocidad de reacción ligeramente mayor que el complejo con triciclohexilfosfina. Podemos establecer que esto se debe a que los grupos terbutilos son mejores dadores de densidad electrónicas que los grupos ciclohexilos, haciendo más básica la fosfina y favoreciendo por lo tanto la adición oxidativa del hidrógeno.

Finalmente, se puede observar que el complejo $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{NCMe})(\text{PPh}_3)_2]$ es dos veces más activo que el complejo $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$. Esto puede ser explicado tomando en consideración que el ligando acetonitrilo es mucho más lábil que la trife-

nilfosfina y por lo tanto permite que se forme con mayor facilidad la especie catalíticamente activa.

4. Hidroformilación de 1-hexeno

La hidroformilación de olefinas, o más comúnmente denominado Proceso OXO, es la conversión de olefinas a aldehídos por reacción con hidrógeno y monóxido de carbono (gas de síntesis). Es posible mediante esta reacción obtener el producto normal (n), que es el preferido comercialmente, o el producto iso (i); la relación normal/iso (n/i) es por lo tanto un parámetro importante en el proceso hidroformilación. Los catalizadores preferidos en plantas industriales están basados en carbonilos de cobalto y rodio, siendo más activo y selectivo el complejo $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$, el cual puede ser usado a 25°C y 1 atm de H_2/CO obteniéndose relaciones n/i cercanas a 20 (11,12).

En este trabajo se evaluó la actividad catalítica de los complejos catiónicos $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{NCMe})(\text{PR}_3)(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$, de los cuales se conoce que a temperaturas mayores de 60°C disocia con facilidad el ligando acetonitrilo generando las especies $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{PR}_3)(\text{PPh}_3)_2]^+$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{OPh}, \text{Cy}$) las cuales son isoestructurales al complejo de rodio y por lo tanto debería ser igualmente reactiva (4).

En las Tablas 2 y 3 se pueden observar los resultados obtenidos de actividad y selectividad, respectivamente, en la hidroformilación homogénea de 1-hexeno a 120°C, usando tolueno como solvente. De las mismas se deduce que, para el $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{NCMe})_2(\text{PR}_3)_2]\text{BF}_4$, cuando la relación de CO/H_2 fue 1:1, la mayor proporción corresponde a los productos de isomerización e hidrogenación del 1-hexeno. Al aumentar la cantidad de monóxido de carbono ($\text{CO}/\text{H}_2 = 2:1$), el porcentaje de conversión se mantiene, pero se observa una mayor formación del producto aldehído con relación n/i de 1,6. Con el sistema

Tabla 2
Actividades catalíticas de los sistemas $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{NCMe})(\text{L})(\text{PPh}_3)_2]^+$
para la hidroformilación de 1-hexeno a 120°C

Catalizador	CO/H ₂	% Conversión	% Hidroformilación
L=NCMe	1:1	55	21
L=NCMe	2:1	56	27
L= P(OPh) ₃	2:1	69	27

Condiciones: [sustrato]:[Rutenio] = 100, P = 100 atm, solvente= tolueno, tiempo= 20 horas

Tabla 3
Selectividad de los sistemas $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{NCMe})(\text{L})(\text{PPh}_3)_2]^+$
para la hidroformilación de 1-hexeno a 120°C

Catalizador	CO/H ₂	% Aldehidos	% Alcoholes	n / i
L=NCMe	1:1	25	13	1,4
L= NCMe	2:1	38	11	1,6
L= P(OPh) ₃	2:1	3	35	1,4

Condiciones: [sustrato]:[Rutenio] = 100, P = 100 atm, solvente= tolueno, tiempo= 20 horas

Tabla 4
Actividades catalíticas de los sistemas $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{NCMe})(\text{L})(\text{PPh}_3)_2]^+$
para la hidroformilación de 1-hexeno a 150°C

Catalizador	Conversión	Hidroformilación
L= NCMe	1 00	6 7
L= PPh ₃	98	33
L= P(OPh) ₃	92	34
L= PCy ₃	97	39

Condiciones: [sustrato]:[Rutenio] = 100, P = 100 atm, solvente= tolueno, tiempo= 20 horas

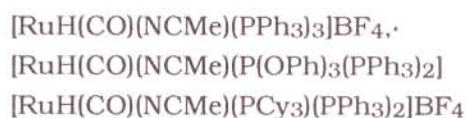
Tabla 5
Selectividad de los sistemas $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{NCMe})(\text{L})(\text{PPh}_3)_2]^+$
para la hidroformilación de 1-hexeno a 150°C

Catalizador	% Aldehído	% Alcoholes	n / i
L= NCMe	8	59	1,0
L= PPh ₃	3	31	1,3
L= P(OPh) ₃	1	35	1,0
L= PCy ₃	16	25	1,4

Condiciones: [sustrato]:[Rutenio] = 100, P = 100 atm, solvente= tolueno, tiempo= 20 horas

$[\text{RuH}(\text{CO})(\text{NCMe})(\text{P}(\text{OPh})_3)(\text{PPh}_3)_2]$ se aumenta la conversión a los respectivos alcoholes, pero la relación n/i sigue siendo baja.

Al incrementar la temperatura a 150°C se observa que la reacción es prácticamente cuantitativa (Tabla 4). Además, se puede observar que los productos de hidroformilación se reducen a la mitad aproximadamente cuando se utilizan los siguientes complejos:



En cuanto a las selectividades obtenidas bajo estas condiciones (Tabla 5) se puede notar que los productos mayoritarios corresponden a los alcoholes, manteniendo una relación n/i baja con respecto a los mismos sistemas a temperatura de 120°C.

Conclusiones

Los complejos de rutenio(II) con fosfinas voluminosas mostraron ser catalíticamente activos y selectivos para la hidrogenación de benzaldehído a alcohol bencílico bajo condiciones moderadas de temperatu-

ra y presión. Sin embargo, para la hidroformilación de 1-hexeno mostraron ser activos pero pocos selectivos obteniéndose prácticamente iguales concentraciones del producto lineal e iso.

Agradecimientos

Queremos agradecer al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico (CONDES) de la Universidad del Zulia por el financiamiento otorgado (Proyecto 629-87), y al Dr. Roberto Sánchez Delgado por facilitar el uso de algunos de sus equipos.

Referencias Bibliográficas

1. McAULIFFE C. A. (Ed.): *Transition Metal Complexes of Phosphorus, Arsenic and Antimony Ligands*. Mac-Millan. London, 1973.
2. McAULIFFE C. A., LEVANSON W. (Eds.): *Phosphine, Arsine and Stibine Complexes of the Transition Metal Complexes*. Elsevier. Amsterdam, 1979.
3. VASKA L., DILUZIO J.W.: Complex Carbonyl Hydrides of Osmium and Ruthenium. *J Am Chem Soc* 83:1262, 1961.

4. SANCHEZ-DELGADO R.A., ROSALES M., ANDRIOLLO A.: Chemistry and Catalytic Properties of Ruthenium and Osmium Complexes. 6. Synthesis and Reactivity of $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{NCMe})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$, Including the Catalytic Hydroformylation of Hexen-1-ene. *Inorg Chem* 30:1170, 1991.
5. MOERS F.G., LANGHOUT J.P.: Osmium(II) and Ruthenium(II) Complexes of Tricyclohexylphosphine. *Recl Trav Chim Pays Bas* 91:591, 1972.
6. GILL F.G., SHAW B.L.: Five-Coordinate Complexes $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PBu}_2\text{tR})_2]$ (R = Me or Et) Formed from Ruthenium Trichloride and the Tertiary Phosphine in 2-Methoxyethanol. *Inorg Chim Acta* 32:19, 1979.
7. ANDRIOLLO A., ESTERUELAS M.A., MEYERS V., ORO L.A., SANCHEZ-DELGADO R.A., SALAS E., VALERO C., WERNER H.: Kinetic and Mechanistic Investigation of the Sequential Hydrogenation of Phenylacetylene Catalyzed by $\text{OsHCl}(\text{CO})(\text{PR}_3)_2$ [$\text{PR}_3 = \text{PMe-t-Bu}_2$ and P-t-Pr_3] *J Am Chem Soc* 111:7431, 1989.
8. GUSEV G.D., VYMENTITS B.A., BAKHMUTOV I.V.: Reaction of $\text{RuHCl}(\text{CO})[\text{P}(\text{t-Pr})_3]_2$ with H_2 in solution. New Molecular Hydrogen Complex of Ruthenium: $\text{RuH}(\text{H}_2)\text{Cl}(\text{CO})[\text{P}(\text{t-Pr})_3]_2$ and $\text{Ru}(\text{H})_2(\text{H}_2)(\text{CO})[\text{P}(\text{t-Pr})_3]_2$. *Inorg Chem* 31:2, 1992.
9. AHMAD N., LEVINSON J.J., ROBINSON S.D., UTTLEY M.F.: Carbonylchlorohydridetrakis(triphenylphosphine)ruthenium (II). *Inorg Synth* 15:48, 1974.
10. MOERS F.G., TEN HOEDT R.W., LANGHOUT J.P.: Activation of Small Molecules by Osmium(II) and Ruthenium(II) Complexes. *J Inorg Nucl Chem* 36:2274, 1974.
11. MASTER C.: *Homogeneous Transition Metal Catalysis: A Gent Art*. Chapman and Hall, London, 1981.
12. COLLMAN J.P., HEGEDUS L.S., NORTON J.R., FINKE, R.G.: *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*. University Science Books, Mill Valley, 1987.
13. SANCHEZ-DELGADO R.A., VALENCIA N., MARQUEZ-SILVA R. L., ANDRIOLLO A., MEDINA M.: Chemistry and Catalytic Properties of Ruthenium and Osmium Complexes. 3. Development of Highly Active Systems for the Homogeneous Hydrogenation of Aldehydes and Ketones. *Inorg Chem* 25:1106, 1986.
14. ROSALES M., GONZALEZ A., ALVARADO Y., RUBIO R., ANDRIOLLO A., SANCHEZ-DELGADO R.A.: Kinetics and Mechanism of Homogeneous Catalytic Reactions. Part 1. Hydrogenation of Benzaldehyde by $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{NCMe})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$. *J Mol Catal* 75:1, 1992.
15. SANCHEZ-DELGADO R.A., ANDRIOLLO A., DE OCHOA O.L., SUAREZ T., VALENCIA N.: Homogeneous Hydrogenation of Aldehydes to Alcohols with Ruthenium Complex Catalysts. *J Organometal Chem* 209:77, 1981.