

Complejos catiónicos de rutenio conteniendo ligandos fosfinas: síntesis, química de coordinación y uso como catalizadores en síntesis orgánica

*Merlín Rosales**
William Pirela
Karely Molina

Resumen

En este trabajo se sintetizaron una serie de complejos mono- y dicatiónicos de rutenio, tales como $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{NCMe})_2(\text{PPh}_3)_2]^+$, $[\text{Ru}(\text{NCMe})_3(\text{PPh}_3)_3]^{2+}$, $[\text{Ru}(\text{NCMe})_2(\text{dppe})_2]^{2+}$, $[\text{RuCl}(\text{NCMe})_2(\text{trifos})]^+$ y $[\text{Ru}(\text{NCMe})_3(\text{trifos})]^{2+}$, los cuales se caracterizaron por medidas de conductividad y por métodos espectroscópicos (IR y RMN). Estos complejos resultaron poseer una química de coordinación muy rica y mostraron ser precursores catalíticos para una serie de reacciones orgánicas de interés sintético e industrial, tales como la hidrogenación de sustratos insaturados y la hidroformilación de olefinas.

PALABRAS CLAVE: rutenio, fosfinas, complejos catiónicos, reacciones orgánicas.

* Universidad del Zulia (L.U.Z.), Facultad Experimental de Ciencias. Departamento de Química, Laboratorio de Química Inorgánica. Apdo. 526, Maracaibo (Venezuela). merlinrosalesaiz@gmail.com.

Cationic Ruthenium Complexes Containing Phosphine Ligands: Synthesis, Coordination Chemistry and Use as Catalysts in Organic Synthesis

ABSTRACT

In this work, a series of mono- and dicationic ruthenium complexes were synthesized, such as $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{NCMe})_2(\text{PPh}_3)_2]^+$, $[\text{Ru}(\text{NCMe})_3(\text{PPh}_3)_3]^{2+}$, $[\text{Ru}(\text{NCMe})_2(\text{dppe})_2]^{2+}$, $[\text{RuCl}(\text{NCMe})_2(\text{triphos})]^+$ and $[\text{Ru}(\text{NCMe})_3(\text{triphos})]^{2+}$, which were characterized using conductivity measurements and spectroscopic methods (IR and NMR). These complexes evidenced very rich coordination chemistry and proved to be catalytic precursors for a series of organic reactions of synthetic and industrial interest, such as the hydrogenation of unsaturated substrates and the hydroformylation of olefins.

KEYWORDS: ruthenium, phosphines, cationic complexes, organic reactions.

Introducción

En la química organometálica de los elementos de transición, algunos complejos han logrado ocupar un lugar importante dentro de la literatura debido a sus altas reactividades coordinativas, o por su gran utilidad como reactivos estequiométricos o catalíticos para transformaciones orgánicas de interés sintético e industrial. Dentro de estos complejos se pueden mencionar los complejos de rodio $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$, $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ (Collman *et al.*, 1998, 530), $[\text{Rh}(\text{diolefina})(\text{PR}_3)_2]^+$ (Schrock y Osborn, 1971: 2397), así como también los sistemas de rodio e iridio que contienen el fragmento "M(trifos)", trifos = 1,1,1, tris(difenilfosfinometil)etano, los cuales se han usado en reacciones estequiométricas y/o catalíticas relacionadas con el proceso de hidrosulfuración catalítica (Bianchini y Meli, 1996: 801). En el caso del rutenio, se destaca el complejo $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$, descrito por Wilkinson y cuya reactividad en química de coordinación y en catálisis homogénea ha sido resumida en un artículo de Jardine (1984: 265), aunque otros complejos de rutenio (II) y comple-

jos análogos de osmio han logrado un gran impacto en química organometálica y catálisis homogénea, principalmente los que contienen ligandos haluro y carbonilo.

La química de los complejos carbonil-haluros de rutenio (II) con ligandos fosfinas (PR_3), así como la de sus derivados hidruros es muy compleja. Complejos con 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. Las propiedades químicas y físicas de este tipo de complejos organometálicos depende principalmente del tipo del metal y de los ligandos enlazados (McAuliffe y Levanson, 1979; 112). Los complejos de rutenio (II) de triaril- y trialquil-fosfinas son generalmente especies hexacoordinadas de 18 electrones que presentan geometría octaédrica. Sin embargo, con las fosfinas más voluminosas se forman a menudo complejos insaturados pentacoordinados de 16 electrones con geometría pirámide de base cuadrada (Gill, 1979: 19; Moers y Langhout, 1972: 591).

La gran versatilidad de todos los complejos mencionados se debe a sus propiedades estequiométricas y/o catalíticas, las cuales están relacionadas, sin lugar a duda, con la presencia de los ligandos fosfina. En el contexto de la química organometálica de los metales de transición y de la catálisis homogénea, los ligandos se pueden clasificar en dos tipos: los ligandos *participativos* o *actores* que son aquellos que toman parte activa en el proceso, en el sentido de que en algún momento están coordinados al metal y que al final de la reacción aparecen formando parte de los productos; y los ligandos *espectadores* o *auxiliares*, los cuales no participan directamente en el proceso pero que, a través de sus efectos estéricos y/o electrónicos, determinan una mayor reactividad o selectividad del complejo organometálico. La habilidad de los complejos organometálicos de los elementos de transición para acomodar ambos tipos de ligandos dentro de su esfera de coordinación ofrece la posibilidad de dirigir el curso de una reacción catalítica entre ligandos *participativos*, por modificación de las propiedades estéricas y electrónicas de los ligandos *espectadores*. Los ligandos **espectadores** más utilizados son precisamente las fosfinas (Master, 1981: 1).

Complejos de rutenio que han recibido atención en los últimos años son las especies $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PR}_3)_3$ y sus derivados (Sanchez-Delgado y Rosales, 1993: 479), además de los complejos análogos de osmio (Sánchez-

Delgado *et al.*, 1995: 231). En este trabajo se presenta una revisión sobre la síntesis, química de coordinación de complejos catiónicos de rutenio, así como también sobre su utilidad como reactivos catalíticos en reacciones orgánicas de interés sintético e industrial.

1. El complejo $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{NCMe})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ y complejos análogos

El complejo $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{NCMe})_2(\text{PPh}_3)_2]^+$ fue sintetizado en rendimientos altos como su sal de tetrafluoroborato por reacción del complejo neutro $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ con tetrafluoroborato de sodio en acetonitrilo bajo reflujo (figura 1). Este complejo se aisló como un sólido cristalino de color blanco, estable al aire, que funde con descomposición a una temperatura de 190-191°C, el cual es soluble en diclorometano, cloroformo, acetona y acetonitrilo, moderadamente soluble en alcoholes y tetrahidrofurano e insoluble en pentano y tolueno.

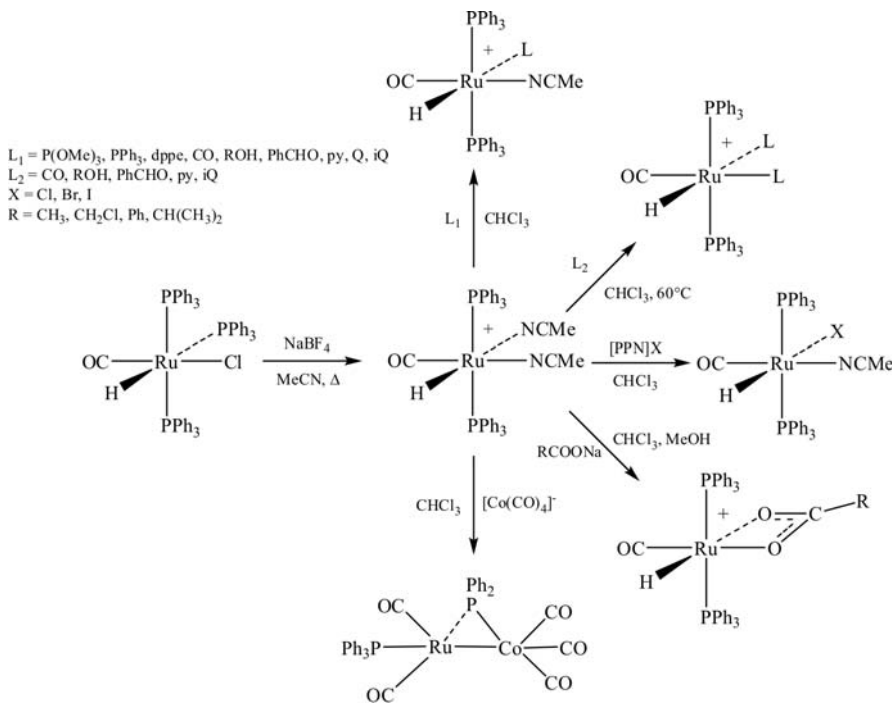


FIGURA 1. Síntesis y reactividad del complejo $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{NCMe})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$.

Este complejo fue caracterizado por medidas de conductividad de una solución 1 mM en nitrometano [$68,5 \text{ cm}^3 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$, lo cual corresponde a un electrolito 1:1 (Geary, 1971: 81)], por espectroscopia IR [$\nu(\text{Ru-H}) = 2015 \text{ cm}^{-1}$ (m), $\nu(\text{CO}) = 1930 \text{ cm}^{-1}$ (mf), $\nu(\text{BF}) = 1080 \text{ cm}^{-1}$ (mf)], así como también por RMN de ^1H [d = 7,2 ppm (m), 1,6 (s, CH_3), 1,4 ppm (s, CH_3), y -13,0 ppm (t, Ru-H, J = 17 Hz)] y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ [44,4 ppm (s)]. Los datos espectroscópicos son consistente con una estructura octaédrica alrededor del átomo de rutenio que contiene el ligando hidruro en posición *cis* tanto a las dos trifenilfosfinas (mutuamente *trans* entre ellas) como al ligando carbonilo. Su química de coordinación está basada en las diferentes labilidades de sus ligandos acetonitrilo, en la que generalmente el acetonitrilo que está en posición *trans* al hidruro se desplaza fácilmente a temperatura ambiente, mientras que una temperatura de 50°C ambos acetonitrilos pueden ser desplazados (figura 1). Así, por ejemplo, este complejo catiónico de rutenio reacciona con una serie de ligandos donores (bases de Lewis) generando los respectivos complejos mono- o disustituídos, dependiendo de la temperatura de reacción, también reacciona con haluros (X = Cl, Br, I) para generar los complejos neutros correspondientes $\text{RuHX}(\text{CO})(\text{NCMe})(\text{PPh}_3)_2$, y con sales de ácidos para producir los complejos hidruro-carboxilatos correspondientes $\text{RuH}(\kappa^3\text{-OCOR}(\text{CO}))(\text{PPh}_3)_2$. El anión carbonilato $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ también reacciona instantáneamente con el complejo catiónico bis(acetonitrilo) de rutenio para producir el complejo heterobimetálico $\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)(\alpha\text{-PPh}_2)\text{Co}(\text{CO})_3$ (Sánchez-Delgado *et al.*, 1991: 1170).

Este complejo resultó ser un catalizador eficiente para una serie de reacciones orgánicas de interés sintético e industrial, como se muestra en la figura 2. Bajo condiciones suaves de reacción, este complejo cataliza la hidrogenación de benzaldehído para dar exclusivamente alcohol bencílico (Rosales *et al.*, 1992: 1) y la hidrogenación de ciclohexeno a ciclohexano (Rosales *et al.*, 1995: 242). Sin embargo, aunque este complejo cataliza la hidrogenación de ciclohexanona a ciclohexanol, cuando se utiliza 2-ciclohexen-1-ona, el único producto obtenido es la ciclohexanona (Rosales *et al.*, 2004: 205). La hidrogenación de aldehídos a sus correspondientes alcoholes es una reacción importante puesto que está relacionada con los famosos procesos industriales OXO (hidroformilación de olefinas) y ALDOX (Collman *et al.*, 1998, 626). Este complejo también cataliza la hidro-

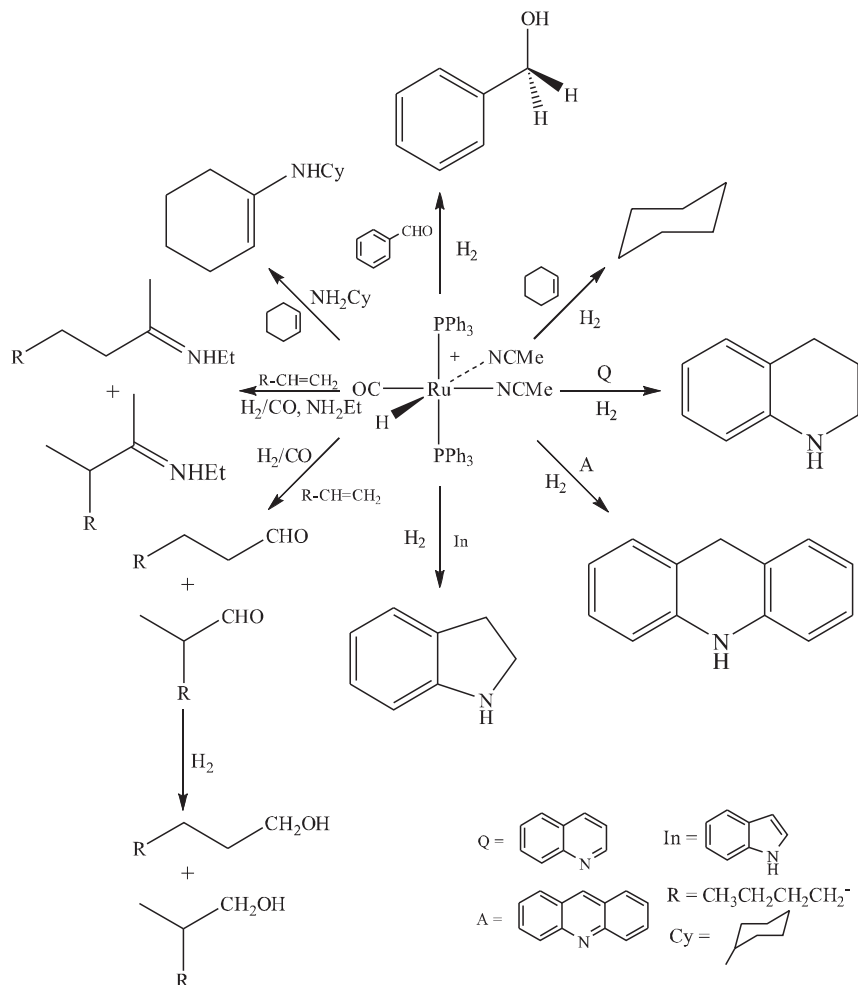


FIGURA 2. Propiedades catalíticas de $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{NCMe})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$.

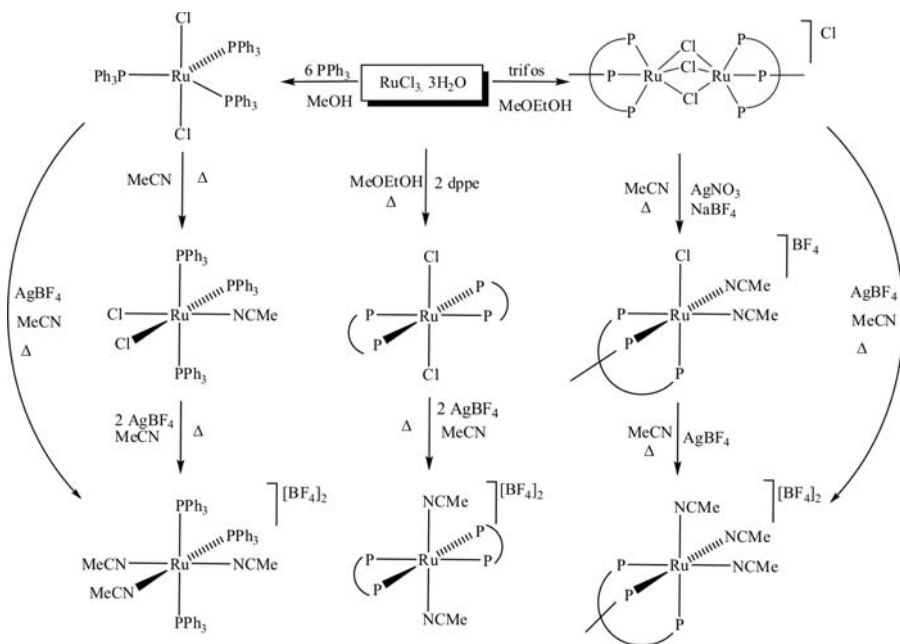
genación regioselectiva del anillo heteroaromático de la quinolina (Rosales 1995: 245) para generar 1,2,3,4-tetrahidroquinolina (un intermediario sintético de gran interés en la industria farmacéutica de colorantes y agroquímica), así como también del indol, de la acridina y de otras benzoquinolinas (Rosales 1996: 11); esta reacción es muy importante debido a que constituye uno de los pasos elementales del proceso catalítico heterogéneo de hidrodensnitrógenación (HDN) de los crudos pesados (Sánchez-Delgado, 2000: 153).

Adicionalmente, este complejo catiónico de rutenio mostró ser un catalizador eficiente para la hidroformilación de olefinas (1-hexeno), bajo condiciones moderadas de reacción (120°C, 100 atm de gas de síntesis), obteniendo como productos los aldehídos (heptanal y 2-metilhexanal), así como también los correspondientes alcoholes (producto de la hidrogenación de cada uno de los aldehídos; la regioselectividad medida como relación entre los productos lineales y los ramificados fue de 1,4, mientras que la quimioselectividad hacia los aldehídos con respecto a los alcoholes fue de 2,0 (Sánchez-Delgado *et al.*, 1991: 1170). En presencia de etilamina, los productos mayoritarios fueron las correspondientes enaminas, como consecuencia de la condensación del aldehído con la amina (Guerra, 2006; 42).

El complejo análogo de osmio (Rosales, 1997: 131), así como también complejos análogos de rutenio y osmio con otras fosfinas, tales como la tri(*t*-butil)fosfina (Rosillo y Rosales, 1995: 33) y la triciclohexilfosfina (Hernández, 1995: 19) han sido sintetizados y caracterizados química y espectroscópicamente. Estos complejos también han mostrado ser catalizadores versátiles, eficientes y selectivos para reacciones de hidrogenación de olefinas, aldehídos y compuestos heteroaromáticos nitrogenados y sulfurados.

2. Los complejos $[\text{Ru}(\text{NCMe})_x(\text{fosfina})_y](\text{BF}_4)_2$

Otro tipo de complejos catiónicos de rutenio utilizados en catálisis homogénea son los dicatiónicos del tipo $[\text{Ru}(\text{NCMe})_x(\text{fosfina})_y](\text{BF}_4)_2$, los cuales contienen fosfinas monodentadas como la trifenilfosfina ($x = y = 3$), bidentadas como la 1,2-bis(difenilfosfino)etano (dppe, $x = y = 2$) y tridentadas como la 1,1,1-tris(difenilfosfinometil)etano (trifos, $x = 3, y = 1$). Estos complejos pueden ser sintetizados a través de secuencias de reacciones (figura 3), las cuales consisten en la reacción de la sal trihidratada de cloruro de rutenio(III) con un exceso de la fosfina correspondiente en un solvente de tipo alcohol (metanol o 2-metoxietanol) para formar cloro-complejos de rutenio(II); cuando se usa trifenilfosfina y dppe se obtienen diclorocomplejos mononucleares neutros, $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ y $\text{RuCl}_2(\text{dppe})_2$, mientras que con el ligando trifos se obtiene el complejo dinuclear catiónico $[\text{Ru}_2(\infty\text{-Cl})_3(\text{trifos})_2]\text{Cl}$ (Marín, 2011: 30). En un paso posterior, se procede a la abstracción de los ligandos cloruro usando tetrafluoroborato de

FIGURA 3. Síntesis de complejos $[\text{Ru}(\text{NCMe})_x(\text{fosfina})_y](\text{BF}_4)_2$.

plata en acetonitrilo en ebullición para generar los correspondientes complejos dicatiónicos de rutenio(II), $[\text{Ru}(\text{NCMe})_x(\text{fosfina})_y](\text{BF}_4)_2$; un complejo monocatiónico con el ligando trifos que posee un cloruro coordinado puede ser obtenido por reacción del dimero correspondiente con una mezcla de $\text{NaBF}_4/\text{AgNO}_3$ (Pirela, 2011: 30).

Los complejos catiónicos de rutenio $[\text{Ru}(\text{NCMe})_x(\text{fosfina})_y](\text{BF}_4)_2$ fueron caracterizados por métodos físicos (punto de fusión, medidas de conductividad) y por espectroscopía IR y RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. En la tabla 1 se muestran los puntos de fusión y la conductividad eléctrica de una solución 1M de los complejos catiónicos en acetonitrilo. Los resultados de conductividad son consistentes con electrolitos 1:2, excepto para el complejo $[\text{RuCl}(\text{NCMe})_2(\text{trifos})]^+$ que corresponde a un electrolito 1:1 (Geary, 1971: 81).

Los datos espectroscópicos más relevantes de estos complejos se muestran en la tabla 2. Los espectros FT-IR muestran bandas de tensión $\text{-C}\equiv\text{N}$ que se encuentra en el rango de 2230 y 2320 cm^{-1} , correspondiente

TABLA 1. Puntos de fusión y medidas de conductividad de los complejos catiónicos de rutenio

Complejo	P_f (°C)	Λ (cm ² ohm ⁻¹ mol ⁻¹)
[Ru(NCMe) ₃ (PPh ₃) ₃] ²⁺	167	234
[Ru(NCMe) ₂ (dppe) ₂] ²⁺	210	298
[RuCl(NCMe) ₂ (trifos)] ⁺	200	192
[Ru(NCMe) ₃ (trifos)] ²⁺	250	209

TABLA 2. Datos espectroscópicos más relevantes para los complejos de rutenio con ligandos fosfinas

Complejo	FT-IR (cm ⁻¹)		RMN (d en ppm)	
	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	$\nu(\text{B-F})$	¹ H ^a	³¹ P{ ¹ H}
[Ru(NCMe) ₃ (PPh ₃) ₃] ²⁺	2230	1055	2,2; 2,1 (s, NCMe)	50 (d), 37 (t), 42 (s)
[Ru(NCMe) ₂ (dppe) ₂] ²⁺	2320	1080	2,9; 2,8 (m, CH ₂); 1,5 (s, NCMe)	36 (s)
[RuCl(NCMe) ₂ (trifos)] ⁺	2320	1080	2,0 (s, CH ₂); 1,8 (s, CH ₃); 2,1; 1,9 (s, NCMe)	45 (d), 29(t)
[Ru(NCMe) ₃ (trifos)] ²⁺	2320	1080	2,5 (s, CH ₂); 2,4 (s, CH ₃); 1,7 (s, NCMe)	26 (s)

^a Entre 6,8 y 7,8 ppm aparecen los multipletes de los protones de los fenilos de las fosfinas.

a la presencia de acetonitrilo coordinado al metal y una banda ancha en 1055 y 1080 cm⁻¹ correspondiente a los estiramiento B-F del contraión BF₄⁻. Por otro lado, los espectro de RMN de ¹H mostraron señales características de protones metílicos del acetonitrilo coordinado entre 1,7 y 2,1 ppm. En el complejo con dppe se observaron las señales metilénicas, así como en los complejos con ligandos trifos y además de las señales del grupo metilo de este ligando. Finalmente, los espectros ³¹P{¹H} RMN también muestran la presencia de las señales de fósforos correspondientes para los complejos.

Los datos espectroscópicos de los complejos dicatiónicos son consistentes con estructuras octaédricas con los ligandos acetonitrilos en posicio-

nes mutuamente *trans* en el complejo con dppe y mutuamente *cis* en el complejo con ligando trifos; en el complejo con ligandos trifenilfosfina se observó una mezcla los isómeros *facial* y *meridional* (Pirela, 2011, 34).

A diferencia del complejo $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{NCMe})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$, los ligandos acetonitrilos de los complejos $[\text{Ru}(\text{NCMe})_x(\text{fosfina})_y](\text{BF}_4)_2$ muestran una labilidad bastante similar. Estos complejos fueron utilizados en la hidrogenación de compuestos heteroaromáticos nitrogenados y sulfurados, específicamente de quinolina (Q) a THQ y de benzotiofeno a 2,3-dihidrobenzotiofeno (DHBT), como se muestra en la figura 4. En la tabla 3 se muestran los resultados de la hidrogenación de Q a THQ catalizada por estos complejos.

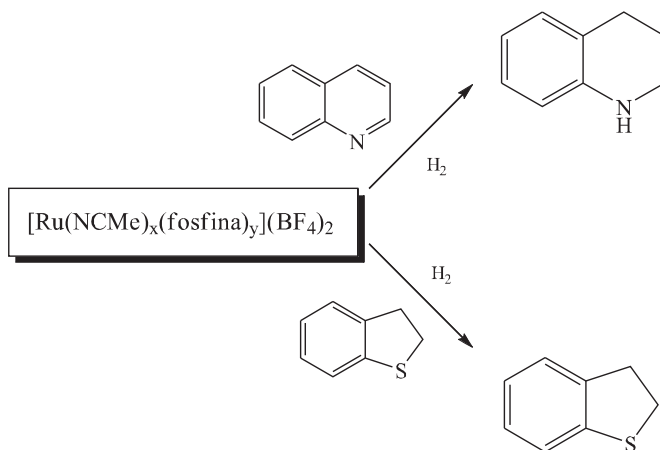


FIGURA 4. Propiedades catalíticas de $[\text{Ru}(\text{NCMe})_x(\text{fosfina})_y](\text{BF}_4)_2$.

TABLA 3. Hidrogenación homogénea de quinolina catalizada por complejos catiónicos de rutenio

Catalizador	% Conversión	v_i (Ms^{-1})	TOF (h^{-1})
$[\text{Ru}(\text{NCMe})_3(\text{PPh}_3)_3]^{2+}$	60	$4,05 \times 10^{-6}$	15
$[\text{Ru}(\text{NCMe})_2(\text{dppe})_2]^{2+}$	10	$2,80 \times 10^{-7}$	1
$[\text{RuCl}(\text{NCMe})_2(\text{trifos})]^+$	24	$1,00 \times 10^{-6}$	7
$[\text{Ru}(\text{NCMe})_3(\text{trifos})]^{2+}$	30	$1,88 \times 10^{-6}$	7

Condiciones: $[\text{cat}] = 1,00 \times 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{Q}] = 0,10 \text{ M}$; Solvente = xileno; $\text{P}(\text{H}_2) = 6 \text{ atm}$; $T = 130 \text{ }^\circ\text{C}$; $t = 5 \text{ h}$; TOF en 1 hora.

Mediante una comparación de las velocidades de hidrogenación y los porcentajes de conversión se puede observar que el complejo $[\text{Ru}(\text{NCMe})_3(\text{PPh}_3)_3][\text{BF}_4]_2$ mostró la mayor velocidad inicial de hidrogenación y el mayor porcentaje de conversión para este sustrato con respecto a los complejos $[\text{Ru}(\text{NCMe})_2(\text{dppe})_2][\text{BF}_4]_2$, $[\text{RuCl}(\text{NCMe})_2(\text{trifos})]^+$ y $[\text{Ru}(\text{NCMe})_3(\text{trifos})]^{2+}$. Adicionalmente, se presenta la frecuencia catalítica o "turnover frequency" (TOF), que no es más que la cantidad de moles de producto obtenido por moles de catalizador en una hora de reacción. Así mismo, en la tabla 3 se puede observar que la frecuencia catalítica de los complejos $[\text{RuCl}(\text{NCMe})_2(\text{trifos})]^+$ y $[\text{Ru}(\text{NCMe})_3(\text{trifos})]^{2+}$ es siete veces mayor que la del complejo $[\text{Ru}(\text{NCMe})_2(\text{dppe})_2]^{2+}$ y ésta a su vez, es quince veces menor que la del complejo $[\text{Ru}(\text{NCMe})_3(\text{PPh}_3)_3]^{2+}$.

Todos los sistemas mostraron actividad catalítica para la hidrogenación de Q a THQ; los efectos electrónicos y estéricos asociados a las fosfinas proveen al complejo una alta reactividad conllevando así a excelentes actividades. La mayor velocidad inicial de reacción y la mayor conversión obtenida por el complejo con la fosfina monodentada puede deberse a la falta de rigidez estructural lo que permitiría la libre rotación de los ligandos y la disociación/asociación de los mismos, lo que conlleva a facilitar la rápida formación de la especie catalíticamente activa. Los complejos con la fosfina tridentada $[\text{RuCl}(\text{NCMe})_2(\text{trifos})]^+$ y $[\text{Ru}(\text{NCMe})_3(\text{trifos})]^{2+}$ mostraron actividades similares; sin embargo, la ligera diferencia del complejo monocatónico probablemente sea causada por la coordinación del ligando cloruro y de solo dos ligandos lábiles (que se traduce en dos posibles sitios de coordinación de los ligandos *participativos*), dificultando la formación de la especie precursora de la reacción. La menor actividad la mostró el complejo $[\text{Ru}(\text{NCMe})_2(\text{dppe})_2]^{2+}$, esto posiblemente se deba a la estabilización por efecto quelato de las dos fosfinas bidentadas, dicho efecto genera compuestos de mayor estabilidad en comparación con sus análogos con fosfinas monodentadas (Pirela, 2011: 35). El complejo monocatónico con trifenilfosfina, $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{NCMe})_2(\text{PPh}_3)_2]$, mostró una actividad catalítica ligeramente mayor (65% conversión, $v_i = 7,67 \times 10^{-6} \text{ Ms}^{-1}$, $\text{TOF} = 17 \text{ h}^{-1}$) para la hidrogenación de Q que el complejo dicatónico, $[\text{Ru}(\text{NCMe})_3(\text{PPh}_3)_3]^{2+}$, bajo las mismas condiciones de reacción (Rosales 1996: 11).

En lo que respecta a la hidrogenación de benzotiofeno, los complejos con ligandos trifenilfosfina y dppe fueron catalíticamente inactivos, mientras que los catalizadores con ligandos trifos mostraron una buena actividad para esta reacción, siendo bastante similares, $7,0 \times 10^{-5} \text{ Ms}^{-1}$ para el complejo $[\text{RuCl}(\text{NCMe})_2(\text{trifos})]^+$ y $7,5 \times 10^{-5} \text{ Ms}^{-1}$ para el complejo dicatiónico, $[\text{Ru}(\text{NCMe})_3(\text{trifos})]^{2+}$ (Bianchini *et al.*, 1999: 7071; Pirela, 2011: 35).

Conclusiones

Los complejos catiónicos de rutenio $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{NCMe})_2(\text{PPh}_3)_2]^+$, $[\text{Ru}(\text{NCMe})_3(\text{PPh}_3)_3]^{2+}$, $[\text{Ru}(\text{NCMe})_2(\text{dppe})_2]^{2+}$, $[\text{RuCl}(\text{NCMe})_2(\text{trifos})]^+$ y $[\text{Ru}(\text{NCMe})_3(\text{trifos})]^{2+}$, sintetizados en altos rendimientos y caracterizados por métodos físicos (puntos de fusión y medidas de conductividad) y espectroscópicos (IR y RMN), resultaron poseer una química de coordinación muy variada y mostraron, además, ser precatalizadores versátiles para una serie de reacciones orgánicas de interés sintético e industrial, tales como la hidrogenación de sustratos insaturados (principalmente de quinolina y benzotiofeno) y la hidroformilación de olefinas, entre otras.

Agradecimientos

Los autores agradecemos al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico de la Universidad del Zulia (CONDES-L.U.Z.) y a la División de Investigación de la Facultad Experimental de Ciencias por los financiamientos otorgados.

Referencias

- Bianchini, C. y Meli, A. (1996). Hydrogenation and hydrogenolysis of thiophenic molecules catalysed by soluble metal complexes, *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, 801-805.
- Bianchini, C.; Meli, A.; Moneti, S.; Oberhauser, W.; Vizza, F.; Herrera, V.; Fuentes, A.; Sánchez-Delgado, R.A. (1999). "Mimicking the HDS activity of ruthenium-based catalysts 2: The hydrogenation of benzo[b]thiophene to 2,3-dihydrobenzo[b]thiophene", *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 7071.

- Collman, J.P.; Hegedus, L.S.; Norton, J.R.; Finke, R.G. (1988). *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science, pp. 989.
- Geary, W.J. (1971). "The Use of Conductivity Measurements in Organics Solvents for the Characterization of Coordination Compounds", *Coord. Chem. Rev.* 7, 81.
- Gill, F. G.; Shaw, B. L. (1979). Five-Coordinate complexes $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PBu}_2\text{R})_2$ ($\text{R}=\text{Me}$ or Et) Formed from Ruthenium Trichloride and the Tertiary Phosphine in 2-methoxyethanol, *Inorg. Chem. Acta*, 32, 19-23.
- Hernández, J. (1996). "Química y propiedades catalíticas de complejos de rutenio y osmio con fosfinas voluminosas", Trabajo Especial de Grado, Universidad del Zulia, Facultad Experimental de Ciencias, Departamento de Química, Maracaibo Estado Zulia, Venezuela, pp. 76.
- Jardine, F. H. (1984). Dichlorotris(triphenylphosphine)ruthenium (II), *Prog. Inorg. Chem.*, 31, 265-269.
- Marín, R. (2011). "Hidrogenación de compuestos heteroaromáticos catalizada por complejos de rutenio en medio homogéneo y bifásico", Trabajo Especial de Grado, Universidad del Zulia, Facultad Experimental de Ciencias, Departamento de Química, Maracaibo Estado Zulia, Venezuela, pp. 51.
- Masters, C. (1981). *Homogeneous Transition-Metal Catalysis*, Chapman and Hall, 1-35.
- McAuliffe, C. A., Levanson, W. (Eds.), (1979). *Phosphine, Arsine and Stibine Complexes of the Transition Elements*, Elsevier-Amsterdam, pp. 112-126.
- Moers, F. G.; Langhout, J. P. (1972). Osmium (II) and ruthenium (II) complexes of tricyclohexylphosphine, *Recueil*, 91, 591-600.
- Pirela, W. (2011). "Hidrogenación de quinolina y benzotiofeno catalizada por complejos catiónicos de rutenio que contienen fosfinas mono-, bi- y tridentadas", Trabajo Especial de Grado, Universidad del Zulia, Facultad Experimental de Ciencias, Departamento de Química, Maracaibo Estado Zulia, Venezuela, pp. 51.
- Rosales, M.; González, A.; Alvarado, Y.; Rubio, R. (1992). Kinetics and mechanisms of homogeneous catalytic reactions, Part 1. Hydrogenation of benzaldehyde catalyzed by $\text{RuH}(\text{CO})(\text{NCMe})_2(\text{PPh}_3)_2\text{BF}_4$, *J. Mol. Catal.*, 75, 1-13.
- Rosales, M.; Alvarado, Y.; Gallardo, N. and Rubio, R. (1995). Kinetics and mechanisms of homogeneous catalytic reactions, Part 2. Hydrogenation of Cyclohexen catalised by $\text{RuH}(\text{CO})(\text{NCMe})_2(\text{PPh}_3)_2\text{BF}_4$, *Trans. Met. Chem.*, 20, 242-245.
- Rosales, M.; González, A.; Mora, M.; Nader, N.; Navarro, J.; Sánchez, L. and Socún, H. (2004). Kinetics and mechanisms of homogeneous catalytic reac-

- tions, Part 4. Hydrogenation of cyclohexanone and 2-cyclohexen-1-one catalysed by the complexes $\text{MH}(\text{CO})(\text{NCMe})_2(\text{PPh}_3)_2\text{BF}_4$ ($\text{M}=\text{Ru}, \text{Os}$), *Trans. Met. Chem.*, 29, 205-211.
- Rosales, M.; Alvarado, Y.; Boves, M.; Rubio, R.; Soscún, H.; Sánchez-Delgado, R. (1995). "Kinetics and mechanisms of homogeneous catalytic reactions. Part 3. regioselective, catalysed $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{NCMe})_2(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$ reduction of quinoline", *Trans. Met. Chem.*, 20, 246-251
- Rosales, M.; Navarro, J.; Sánchez, L.; González, A.; Alvarado, Y.; Rubio, R.; Cruz, C.; Rajmankina; T. (1996). "Regioselective homogeneous hydrogenation of heteroaromatic nitrogen compounds by use of $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{NCMe})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ as the precatalyst", *Trans. Met. Chem.*, 21, 11-15.
- Rosales, M.; González, A.; Navarro, J.; Soscún, H.; Zárraga, J. (1997). Síntesis and catalytic properties of the complex, *Inorg. Chim. Acta*, 257, 131-135.
- Rosillo, F y Rosales, M. (1994). Hidrogenación de benzaldehído e hidroformilación de 1-hexeno catalizadas por complejos de rutenio (II), *Ciencia*, 2 (1), 33-42.
- Sánchez-Delgado, R.A. (2000). "Organometallic modelling of the hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation reactions", James, B., P. Van Leeuwen, P., (Eds), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, pp.153-181.
- Sánchez-Delgado, R. A.; Rosales, M.; Andriollo, A. (1991). Chemistry and Catalytic Properties of Ruthenium and Osmium Complexes, 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, 1170-1173.
- Sánchez-Delgado, R.; Rosales, M. (1993). Homogeneous hydrogenation reactions catalyzed by ruthenium and osmium complexes, *Trends in Inorganic Chemistry*, 3, 479-496.
- Sánchez-Delgado, R.; Rosales, M.; Esteruelas, M.; Oro, L. (1995). Homogenous catálisis by osmium complexes. A review, *J. Mol. Catal.*, 96, 231-243.
- Schrock, R. R.; Osborn, J. A. (1971). Preparation and Properties of Some Cationic Complexes of Rhodium (I) and Rhodium (III), *J. Am. Chem. Soc.*, 93 (10), 2397-2407.