

UNIVERSIDAD DE OVIEDO

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA E INORGÁNICA

FACULTAD DE QUÍMICA

TRABAJO FIN DE MÁSTER

COMPLEJOS DE RUTENIO Y OSMIO CON LIGANDOS GUANIDINATO: SÍNTESIS Y APLICACIÓN COMO CATALIZADORES EN PROCESOS DE ISOMERIZACIÓN DE OLEFINAS

SEBASTIÁN ANTONIO GÁMEZ RIVERA

2016

Máster Universitario en Química y Desarrollo Sostenible

Trabajo Fin de Máster

Curso 2015-2016

D. Sebastián Antonio Gámez Rivera, Graduado en Ingeniería Química, ha realizado la Memoria titulada “**COMPLEJOS DE RUTENIO Y OSMIO CON LIGANDOS GUANIDINATO: SÍNTESIS Y APLICACIÓN COMO CATALIZADORES EN PROCESOS DE ISOMERIZACIÓN DE OLEFINAS**” bajo la dirección de los Dres. Victorio Cadierno Menéndez y Javier Francos Arias, Profesor Titular de Química Inorgánica e Investigador Juan de la Cierva, respectivamente, del Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Oviedo.

Los directores certifican que la citada Memoria ha sido realizada en el Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Oviedo bajo su dirección, autorizando su presentación para que sea calificada como **Trabajo Fin de Máster** del **Máster Universitario en Química y Desarrollo Sostenible** correspondiente al Curso Académico 2015-2016.

Oviedo, Junio 2016

Fdo.: Sebastián Antonio Gámez Rivera

Fdo.: Dr. Victorio Cadierno

Director

Fdo.: Dr. Javier Francos

Co-director

Fdo.: Dr. Ricardo Llavona

Tutor

ÍNDICE

I. INTRODUCCIÓN	1
II. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	16
II.1. Síntesis y caracterización de los complejos de Ru(II), Os(II) y Ru(IV) con el anión derivado de la guanidina 1,3,4,6,7,8-hexahidro-2 <i>H</i> -pirimido[1,2- <i>a</i>]pirimidina como ligando	16
II.2. Evaluación de la actividad catalítica de los complejos de Ru(II), Ru(IV) y Os(II) en la isomerización del alcohol alílico modelo 1-octen-3-ol	25
II.3. Evaluación de la actividad catalítica del complejo [RuCl{ $\kappa^2(N,N')$ -C ₇ H ₁₂ N ₃ }($\eta^3:\eta^3$ -C ₁₀ H ₁₆)] (2e) en la isomerización de diferentes alcoholes alílicos en medio orgánico y acuoso	31
II.4. Evaluación de la actividad catalítica de los complejos de Ru(II), Ru(IV) y Os(II) en la isomerización del estragol en anetol en medio orgánico y acuoso sin el uso de co-catalizadores	35

III. PARTE EXPERIMENTAL	38
III.1. Condiciones generales	38
III.2. Técnicas empleadas en la caracterización de los compuestos	38
III.3. Síntesis y caracterización de complejos de rutenio(II), rutenio(IV) y osmio(II)	42
III.4. Procedimiento general para la isomerización de 1-octen-3-ol empleando complejos de rutenio(II), rutenio(IV) y osmio(II) 2a-f	50
III.5. Procedimiento general para la isomerización alcoholes alílicos empleando $[\text{RuCl}\{\kappa^2\text{N}_2\text{N}'\text{-C}_7\text{H}_{12}\text{N}_3\}(\eta^3\text{-}\eta^3\text{-C}_{10}\text{H}_{16})]$ (2e)	51
III.6. Procedimiento general para la isomerización de estragol en anetol empleando complejos de rutenio(II), rutenio(IV) y osmio(II) 2a-f	51
IV. CONCLUSIONES	53

V. BIBLIOGRAFÍA	55
VI. APÉNDICE	61

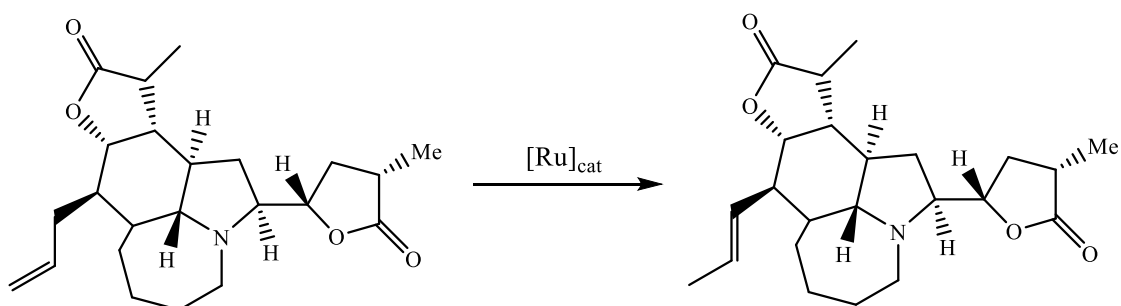
LISTA DE ABREVIATURAS

IR	Infrarrojo
v	Frecuencia de la radiación
d	débil
m	media
f	fuerte
EM-AR	Espectrometría de masas de alta resolución
ESI	Ionización por electropulverización
CG	Cromatografía de Gases
FID	“Flame Ionization detector”
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
s	singulete
d	doblete
m	multiplete
δ	desplazamiento químico
J	Constante de acoplamiento
Hz	Hertzios
ppm	partes por millón
DEPT	“Distortionless Enhancement by Polarization Transfer”
DRX	difracción de rayos X
THF	Tetrahidrofurano
g	gramo
mg	miligramo
mL	mililitro
mmol	milimol
μ L	microlitro
Δ	calor
Me	Metilo
Et	Etilo
Ph	Fenilo
ⁿ Pr	Propilo
ⁿ Bu	Butilo
ⁿ Pent	Pentilo

Rdto.	Rendimiento
Conv.	Conversión
equiv.	equivalente
°C	grado centígrado
T	Temperatura
t _R	tiempo de retención
M	Molar
TON	“Turnover Number”: Número de ciclo
TOF	“Turnover Frequency”: Frecuencia de ciclo o frecuencia de repetición

I. INTRODUCCIÓN

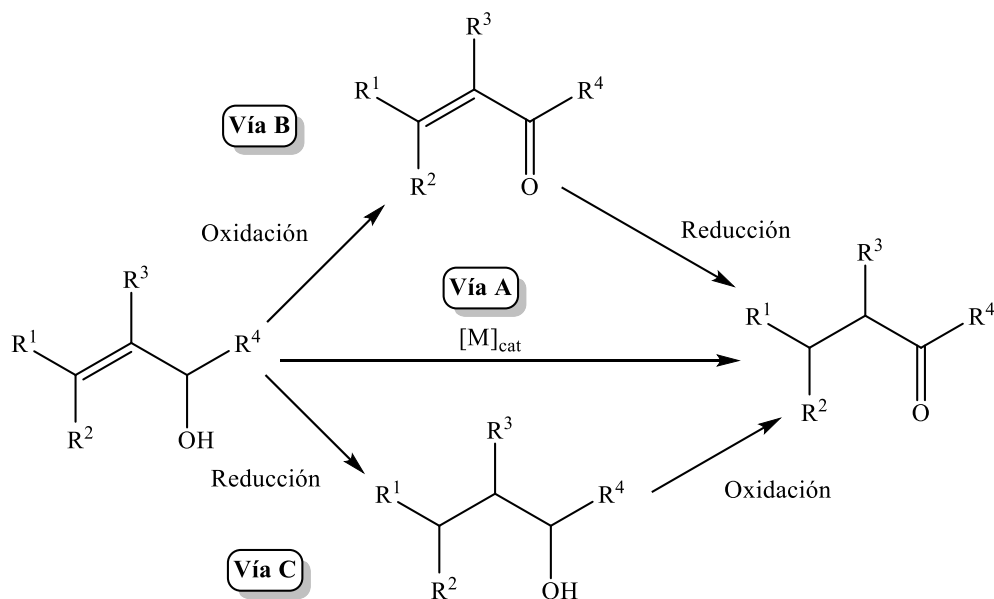
El uso de compuestos metálicos como catalizadores ha demostrado ser de gran relevancia para el desarrollo de la industria química moderna, abarcando áreas muy diversas: síntesis de polímeros, fármacos, etc.^[1] Los catalizadores son sustancias que mejoran la velocidad de un proceso al proporcionar un mecanismo de reacción diferente que involucra una menor energía de activación. Generalmente, los catalizadores homogéneos son complejos de metales de transición que permiten la síntesis de distintos compuestos con un elevado rendimiento y estereoselectividad.^[1] En este sentido, el rutenio ha mostrado ser un metal particularmente versátil en catálisis homogénea. De entre los distintos procesos catalizados por rutenio se pueden destacar, a modo de ejemplo, las reacciones de metátesis de olefinas, de oxidación, de hidrogenación o las de transferencia de hidrógeno.^[2] Otro proceso de especial relevancia es la isomerización de olefinas.^[3] Dicho proceso abarca un gran número de reacciones químicas de interés en distintos ámbitos, desde el petroquímico hasta la síntesis de productos naturales. A modo ilustrativo, en el Esquema 1 se presenta la isomerización selectiva de un doble enlace terminal en un compuesto de estructura elaborada, proceso que ha sido aplicado en la síntesis del producto natural tuberostemonina.^[3]



Esquema 1. Isomerización de un sustituyente alilo en la síntesis de tuberostemonina.

Un caso particular de olefinas son los alcoholes alílicos, ya que su isomerización permite acceder de manera rápida, sencilla, y con completa economía atómica,^[4] a

compuestos carbonílicos, productos relevantes en diferentes campos de la industria química. La isomerización catalítica de alcoholes alílicos (también conocida como isomerización redox) involucra un paso inicial de migración del doble enlace C=C, promovido por un metal de transición, seguido de la tautomerización espontánea del enol resultante para generar el derivado carbonílico saturado final (Esquema 2; vía A).^[5]



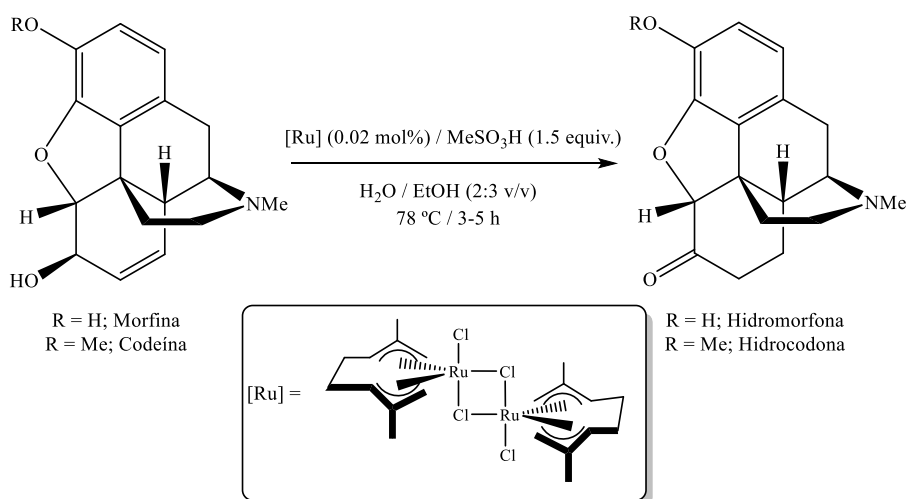
Esquema 2. Vías para transformar alcoholes alílicos en compuestos carbonílicos.

Esta síntesis directa de aldehídos y cetonas a partir de alcoholes alílicos resulta mucho más atractiva que las metodologías convencionales, que requieren de dos pasos de reacción independientes: la oxidación del grupo OH, y la posterior reducción del doble enlace C=C (Esquema 2; vía B), o viceversa (Esquema 2; vía C).^[5] Estas reacciones clásicas requieren del empleo de agentes oxidantes y reductores que, además de ser generalmente caros y tóxicos, se emplean en condiciones estequiométricas, generando residuos y siendo mucho menos benignas para el medioambiente.

La isomerización redox de alcoholes alílicos ha sido estudiada ampliamente durante los últimos años, centrándose los esfuerzos principales en la búsqueda de

sistemas catalíticos altamente eficientes y selectivos, y en esclarecer sus mecanismos de acción.^[5] Así, a día de hoy, se conoce un gran número de complejos de metales de transición capaces de promover de manera selectiva esta transformación. La química de este proceso está dominada por los metales de los Grupos 6-10, siendo los catalizadores que presentan una mayor reactividad aquellos que contienen rutenio,^[6] rodio^[7] e iridio.^[8]

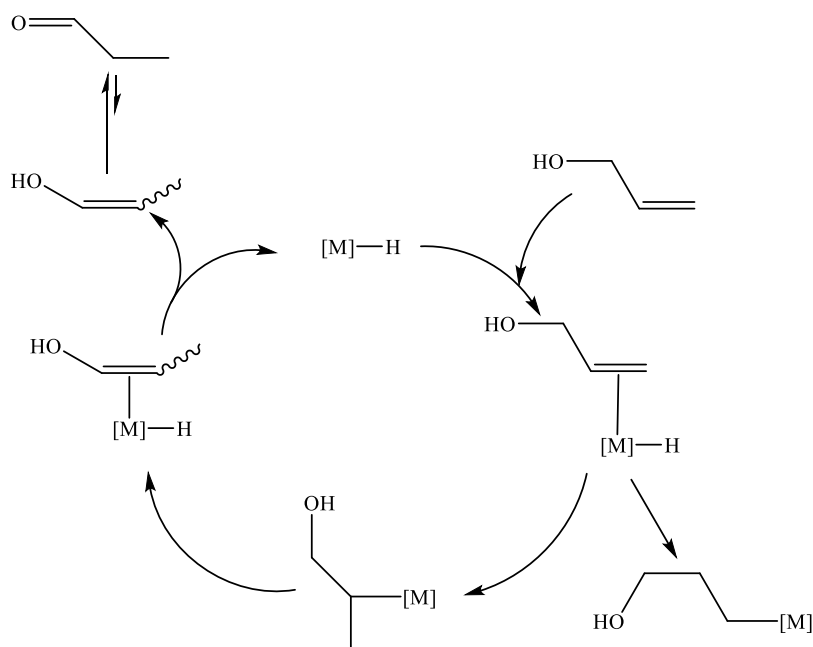
El conocimiento acumulado ha permitido que esta reacción de isomerización, inicialmente limitada a sustratos sencillos, haya comenzado a aplicarse en años recientes a alcoholes alílicos de estructura elaborada. Un ejemplo representativo es la isomerización de la morfina y la codeína en los analgésicos de uso más común hidromorfona e hidrocodona, respectivamente (Esquema 3). Este proceso, patentado por la compañía farmacéutica Mallinckrodt Inc.,^[9] transcurre en medio acuoso y emplea como catalizador el complejo bis(alilo) de Ru(IV) $[\{\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})(\eta^3\text{:}\eta^3\text{-C}_{10}\text{H}_{16})\}_2]$ ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ = 2,7-dimetilocta-2,6-dien-1,8-diilo), descrito por Cadierno y colaboradores como uno de los catalizadores más activos que existen para la isomerización redox de alcoholes alílicos.^[10]



Esquema 3. Isomerización catalítica de morfina y codeína promovida por un catalizador de rutenio.

En comparación con el rutenio, los complejos de osmio han sido mucho menos estudiados en catálisis homogénea,^[11] lo que no es de extrañar si tenemos en cuenta su elevado precio. En lo que respecta a la isomerización de alcoholes alílicos, uno de los pocos trabajos que se encuentran recogidos en la bibliografía es el descrito por Esteruelas y colaboradores empleando complejos tipo semi-sandwich de Os(II) con ligandos “tethered” ciclopentadienilo-amina o -fosforamidito, que mostraron actividades comparables a sistemas de Ru(II) análogos.^[12]

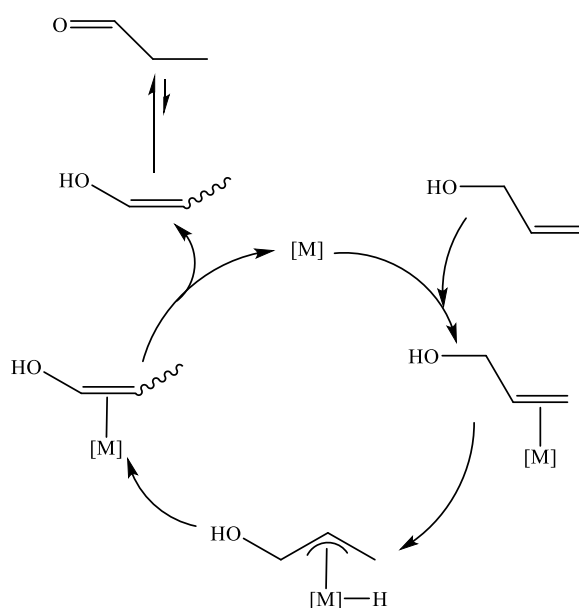
Desde un punto de vista mecanístico, tres caminos de reacción diferentes han sido comúnmente propuestos en la bibliografía para la isomerización redox de alcoholes alílicos.^[5] El primero se conoce como mecanismo alquílico, en el cual, la especie activa del ciclo catalítico posee un ligando hidruro (presente inicialmente en la estructura del catalizador o generado *in situ*) (Esquema 4). El primer paso del mecanismo involucra la coordinación del alcohol alílico al metal a través del doble enlace carbono-carbono.



Esquema 4. Mecanismo alquílico en la isomerización de alcoholes alílicos.

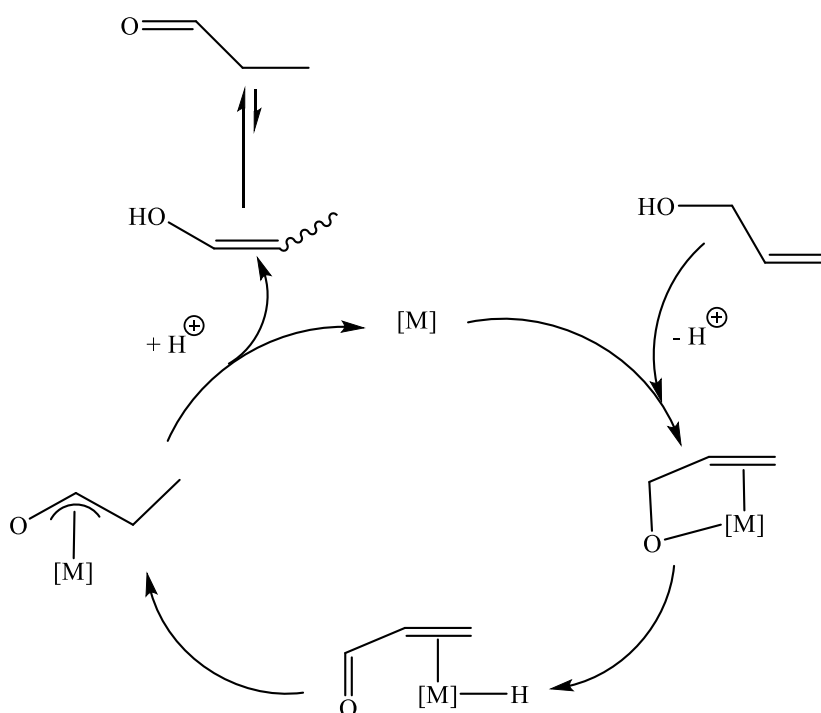
Posteriormente, se produce la inserción del doble enlace C=C en el enlace metal-hidruro, lo que genera un resto alquílico coordinado al centro metálico. Luego se produce una β -eliminación de hidrógeno lo que genera un enol coordinado al centro metálico. En la etapa final, se produce la descoordinación del enol, que por tautomería genera el compuesto carbonílico final, y se regenera la especie activa del ciclo catalítico.

La segunda propuesta mecanística más común es la denominada como ruta alílica, en la que, a diferencia del caso anterior, la especie activa no posee un hidruro como ligando (véase el Esquema 5). En un primer paso, el alcohol alílico se coordina al centro metálico nuevamente a través del doble enlace carbono-carbono. En un segundo paso, se produce la adición oxidante de uno de los enlaces carbono-hidrógeno del sustrato para formar un intermedio metal-alilo. Posteriormente, este intermedio sufre una eliminación reductora, lo que conduce a la formación del complejo enol correspondiente. Como en el caso anterior, la etapa final del ciclo involucra la descoordinación y tautomerización del enol.



Esquema 5. Mecanismo alílico en la isomerización de alcoholes alílicos.

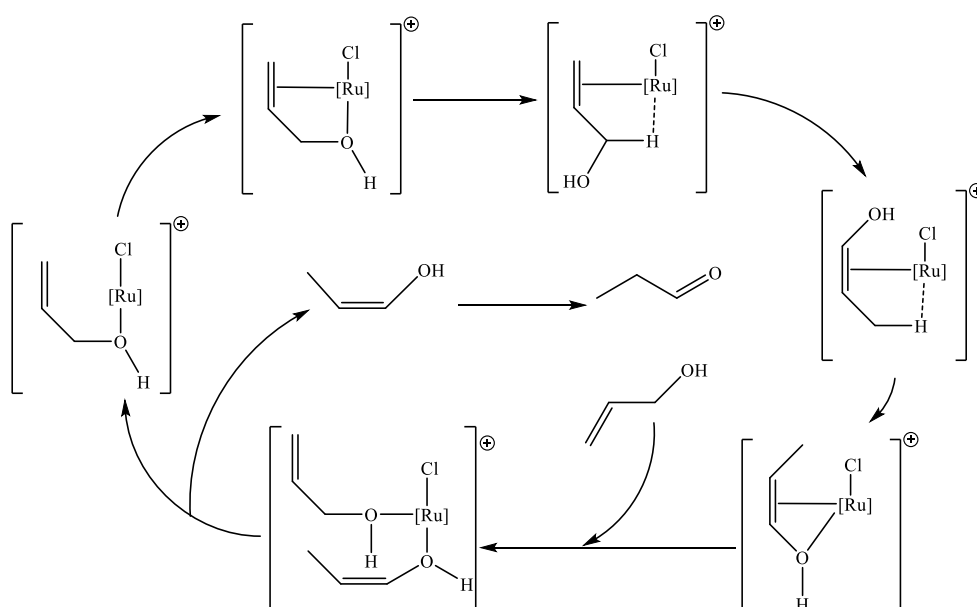
Los dos mecanismos que acabamos de comentar (rutas alquílica y alílica) son los mecanismos clásicos para la isomerización catalítica de olefinas.^[13] B. M. Trost y colaboradores propusieron un tercero, específico para los alcoholes alílicos, conocido como mecanismo π -oxo-alílico (Esquema 6).^[14] En él, el primer paso consiste en la desprotonación del grupo OH del sustrato y la coordinación quelato del alcoholato resultante al centro metálico, a través del átomo de oxígeno y del doble enlace carbono-carbono. Mediante un paso de β -eliminación de hidrógeno se genera posteriormente un intermedio metal-enona, el cual evoluciona hacia una especie π -oxo-alilo por migración del ligando hidruro. La protonación de este intermedio conduce a la liberación del enol, que tautomeriza para dar el compuesto carbonílico final.



Esquema 6. Mecanismo π -oxo-alílico en la isomerización de alcoholes alílicos.

Los complejos de rutenio activos en la isomerización de alcoholes alílicos suelen operar a través de este mecanismo propuesto por B. M. Trost y colaboradores, requiriendo, por lo general, del empleo de una base como co-catalizador para que se

produzca la desprotonación inicial del grupo hidroxilo del sustrato.^[5] No obstante, hoy en día se conocen gran número de complejos de rutenio capaces de promover este proceso en ausencia de base, proponiéndose en algunos casos mecanismos alternativos donde también participa el grupo OH del sustrato pero sin sufrir un proceso inicial de desprotonación. Un ejemplo es el propuesto, con ayuda de cálculos teóricos, por Cadierno y colaboradores para explicar la actividad catalítica del complejo de Ru(IV) $[\{\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})(\eta^3:\eta^3\text{-C}_{10}\text{H}_{16})\}_2]$ ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ = 2,7-dimetilocta-2,6-dien-1,8-diilo) en ausencia de base (Esquema 7).^[15]



Esquema 7. Propuesta mecanística para la isomerización de alcoholes alílicos en condiciones neutras.

En este caso, la coordinación inicial del alcohol alílico se produce a través del doble enlace carbono-carbono y del átomo de oxígeno. En un segundo paso de reacción, se forma un enlace agóstico entre el hidrógeno en posición 1 con respecto al grupo OH y el centro metálico. De esta forma, el alcohol alílico se mantiene coordinado al metal por el doble enlace y por el enlace carbono-hidrógeno. Posteriormente, este intermedio se transforma en su forma enol mediante la ruptura del enlace carbono-hidrógeno. Esta etapa lleva también asociada la migración de dicho hidrógeno al doble enlace C=C y la

formación de un nuevo enlace agóstico carbono-hidrógeno. Finalmente, se produce la rotación del doble enlace lo que provoca la ruptura del enlace agóstico y la formación de un nuevo enlace con el átomo de oxígeno. Después de la descoordinación del enol, asistida por una segunda molécula de sustrato, tiene lugar la tautomerización correspondiente para completar el proceso de isomerización.^[15]

Los complejos de rutenio(IV) proporcionan resultados excelentes para esta reacción de isomerización en términos de eficiencia, selectividad y naturaleza del alcohol alílico empleado. Ejemplos representativos de este tipo de catalizadores son los complejos $[\text{RuCl}_2(\eta^3:\eta^3:\eta^2\text{-C}_{12}\text{H}_{18})]$ ($\text{C}_{12}\text{H}_{18}$ = dodeca-2,6,10-trieno-1,12-diilo) y $[\{\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})(\eta^3:\eta^3\text{-C}_{10}\text{H}_{16})\}_2]$ ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ = 2,7-dimetilocta-2,6-dien-1,8-diilo), los cuales proporcionan altas conversiones para alcoholes alílicos mono-, di- y trisustituídos tanto en condiciones neutras como básicas.^[10,15,16a] La alta actividad catalítica de estos complejos se mantiene incluso al emplear cargas extremadamente bajas de metal (10^{-4} - 10^{-5} mol% en Ru), pudiendo alcanzarse con ellos valores de TON de hasta un millón. Ambos catalizadores demostraron ser compatibles con el uso de agua como disolvente. De hecho, el proceso de isomerización redox resultó ser más rápido al emplear agua como disolvente con respecto al proceso llevado a cabo en THF (TOF = 2000 h^{-1} vs. 429 h^{-1} para la isomerización del 1-octen-3-ol catalizada por $[\text{RuCl}_2(\eta^3:\eta^3:\eta^2\text{-C}_{12}\text{H}_{18})]$ en agua y THF, respectivamente). Otro aspecto interesante de estos dos complejos es que son accesibles comercialmente. En la Figura 1 se presentan las estructuras de estos dos derivados, así como las de otros complejos de Ru(IV) relacionados activos en la reacción de isomerización redox de alcoholes alílicos en agua y bajo condiciones libres de base. Los valores de TOF y TON alcanzados por algunos de ellos son los más altos descritos hasta la fecha en la bibliografía para dicha transformación catalítica.^[6c,16]

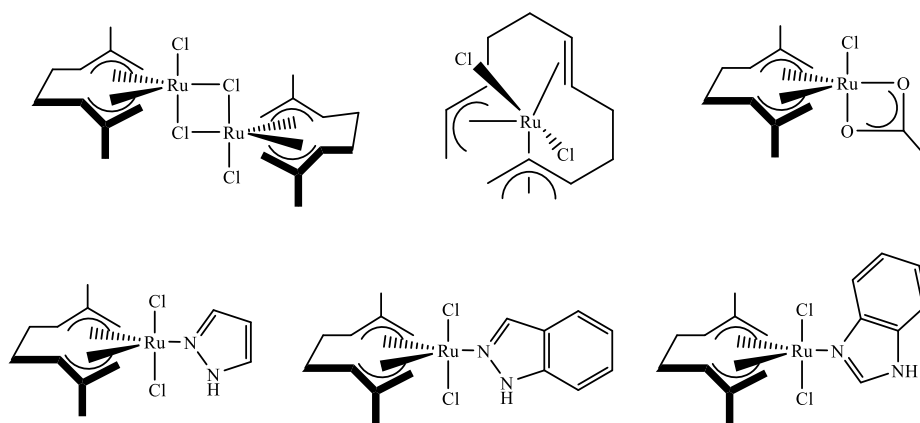
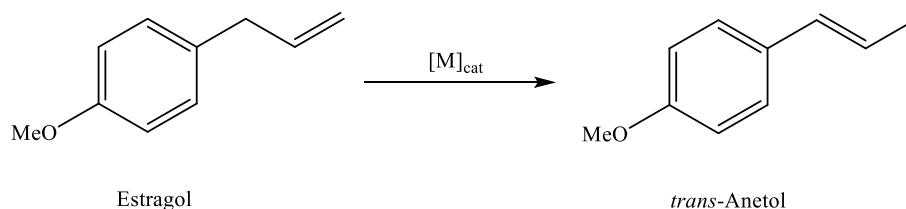


Figura 1. Estructura de algunos catalizadores bis(alilo) de rutenio(IV).

Otra reacción de interés que involucra la isomerización de un doble enlace C=C es la isomerización del estragol (1-alil-4-metoxibenceno) en *trans*-anetol (1-metoxi-4-(*E*)-propenilbenceno).^[17] El *trans*-anetol es un compuesto de interés industrial dadas sus múltiples aplicaciones (aroma anisado): como aditivo para alimentos y bebidas, como componente en productos de higiene o como precursor para la síntesis de compuestos farmacéuticos.^[18] Tradicionalmente el *trans*-anetol se ha obtenido a partir de fuentes naturales como el anís o aceites de hinojo. No obstante, debido a la elevada demanda industrial de este compuesto ha sido imperativo el desarrollo de procesos sintéticos para satisfacer la demanda del mercado.^[19] La obtención industrial de *trans*-anetol se realiza actualmente por isomerización de estragol con KOH a elevadas temperaturas (200 °C).^[20] A pesar de ser rentable, esta ruta sintética presenta importantes inconvenientes: (i) la alta cantidad de residuos generados, lo cual representa un importante problema medioambiental, (ii) las elevadas temperaturas de trabajo que generan un importante gasto energético, y (iii) la baja conversión del proceso, en torno al 60%, que hace imprescindibles etapas de purificación para separar el producto formado del estragol residual, lo que se traduce también en un incremento del coste global. Además, otro problema de este proceso industrial radica en la estereoselectividad de la reacción, siendo esta de aproximadamente 82:12 a favor del isómero *trans*. Cabe resaltar, que solo el

isómero *trans* tiene utilidad comercial ya que el isómero *cis* es tóxico y presenta propiedades organolépticas desagradables.^[21] De hecho, se ha establecido desde hace unos años que el contenido máximo permitido del isómero *cis* para el anetol de uso alimentario no puede ser mayor del 1%.^[22] Por lo tanto, el proceso industrial requiere de procesos de separación de los dos isómeros mediante destilación fraccionada.^[23] Debido a esto, es importante buscar un procedimiento que permita obtener selectivamente el *trans*-anetol con un elevado rendimiento y selectividad. Ante este reto sintético, varios grupos de investigación han venido trabajando en el desarrollo de catalizadores metálicos capaces de isomerizar el estragol en *trans*-anetol (ver Esquema 8). Hasta la fecha se han descrito tanto catalizadores heterogéneos,^[24] como homogéneos, entre los que se incluyen derivados de Ru,^[25] Ti,^[26] Pd^[27] y Rh.^[28] Aunque en muchos casos las reacciones transcurren a temperaturas por debajo de los 120 °C, son muy pocos los ejemplos que consiguen aunar una alta eficiencia con una alta selectividad *trans*.^[17]



Esquema 8. Isomerización del estragol en *trans*-anetol.

En otro orden de cosas, los aniones guanidinato (véase Figura 2) han sido reconocidos en los últimos años como ligandos con una gran versatilidad, debido a que: (i) son fácilmente accesibles por desprotonación de NH-guanidinas, y (ii) la gran variedad de derivados que se pueden sintetizar por sustitución de los grupos Rⁿ en los nitrógenos terminales.^[29] Esta modulación estérica y electrónica hace de estos ligandos unas especies especialmente atractivas dentro del marco de la Química de la Coordinación. Además, algunos complejos metal-guanidinato han sido empleados con

éxito como catalizadores en varios procesos químicos importantes como es el caso de la polimerización de olefinas.^[30]

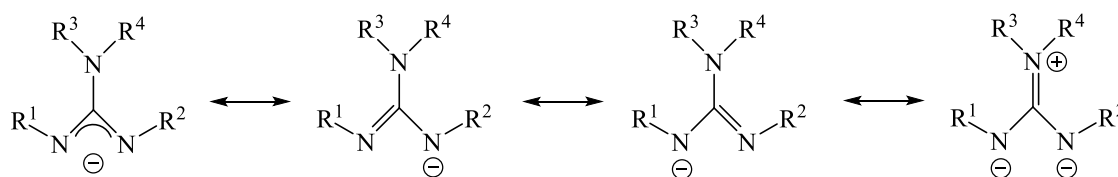


Figura 2. Estructura de los aniones guanidinato y sus formas resonantes.

Se han descrito tres modos de coordinación diferentes para estos ligandos, que son (ver Figura 3):

- Monodentada $\kappa^1(N)$
- Quelato $\kappa^2(N,N')$
- Bidentada puente $\mu^2(N,N')$

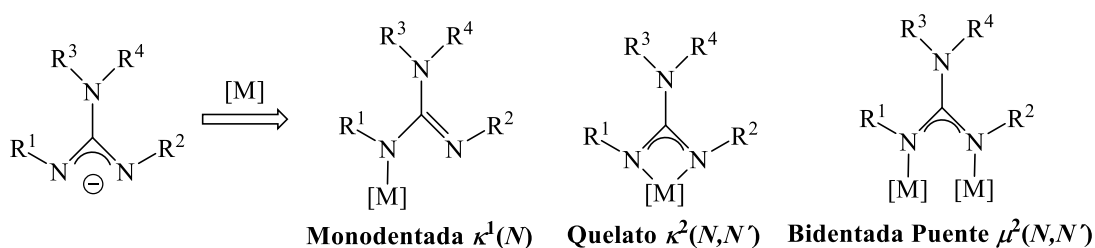


Figura 3. Modos de coordinación de los aniones guanidinato.

De entre ellos, los modos de coordinación quelato y bidentada puente son los que se encuentran descritos con mayor asiduidad en la bibliografía. Que se generen especies de uno u otro tipo depende en gran medida de la naturaleza del metal de transición al que se va a coordinar el anión, y de los sustituyentes presentes en los átomos de nitrógeno. De forma general, si los sustituyentes son muy voluminosos se favorecerá la coordinación tipo quelato al disminuir, debido a las repulsiones estéricas, el ángulo $(R^1)N-C-N(R^2)$, caso contrario, se tendrá una coordinación tipo bidentada puente (véase Figura 3).^[30,31]

Uno de los aniones guanidinato conocido por generar fácilmente especies dinucleares es el anión derivado de la guanidina bicíclica 1,3,4,6,7,8-hexahidro-2*H*-pirimido[1,2-*a*]pirimidina (hpp; Figura 4). Un ejemplo representativo es el complejo $[\text{Ru}_2(\mu\text{-hpp})_4\text{Cl}_2]$, el cual fue sintetizado en 1996 por Bear y colaboradores.^[32] Además, cabe resaltar que la guanidina hpp es comercial lo que le confiere un valor añadido a la hora de su empleo como ligando (Figura 4).

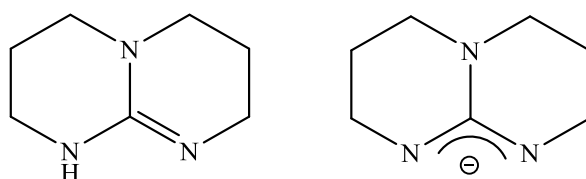


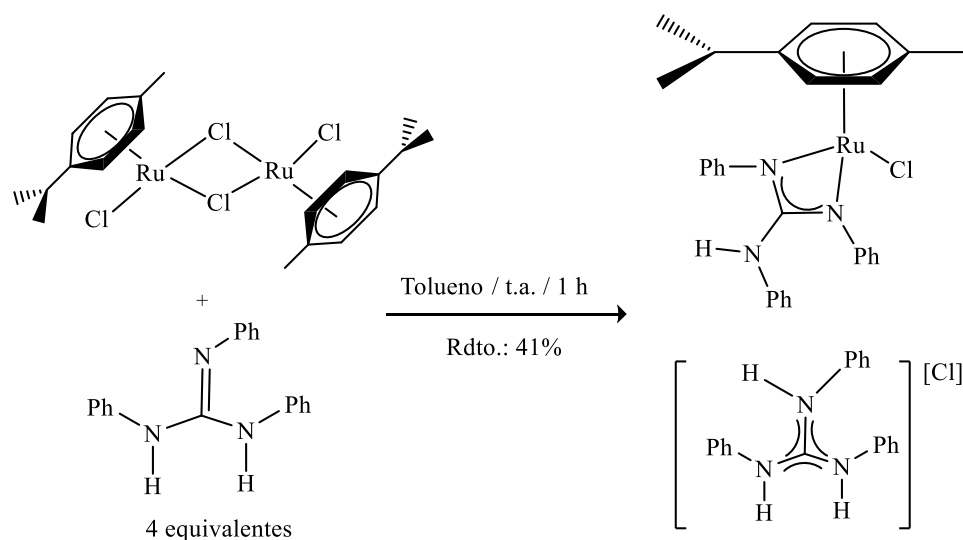
Figura 4. Estructura de la guanidina hpp y su anión.

En lo que respecta a la preparación de complejos metálicos con ligandos guanidinato, se han propuesto diversas estrategias de síntesis. A continuación, se resumen las tres rutas sintéticas más empleadas:

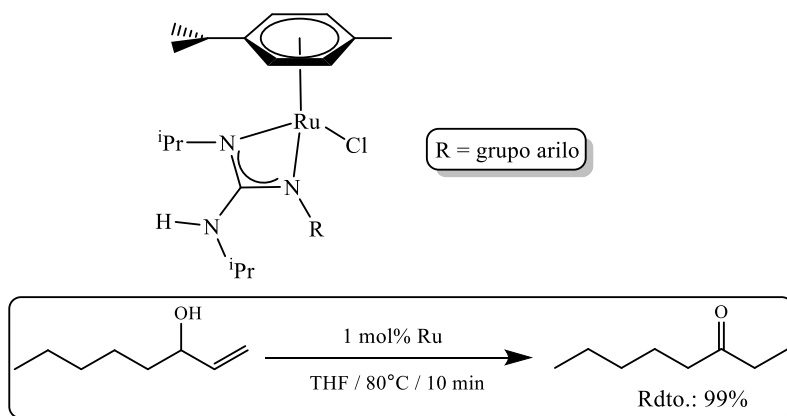
1. Mediante inserción de una carbodiimida ($\text{R-N}=\text{C}=\text{N-R}$) en un enlace metal-nitrógeno de un amido-complejo.
2. Por desprotonación directa de una guanidina con un compuesto metálico.
3. Por una reacción de metátesis entre un haluro metálico y un guanidinato de un metal alcalino.

La primera ruta sintética fue descrita por el grupo de investigación de M. F. Lappert en 1970 para la obtención de los primeros complejos metálicos con ligandos guanidinato coordinados.^[33] Por su parte, en lo que respecta a los complejos de rutenio, en 1996 el grupo de investigación de P. J. Bailey describió la síntesis del complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^2(\text{N},\text{N}')\text{-C}(\text{NPh})_2\text{NHPh}\}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})]$ por reacción del dímero $[\{\text{RuCl}(\mu\text{-}$

$\text{Cl}(\eta^6\text{-}p\text{-cimenos})\}_2]$ con un exceso de N,N,N' -trifenilguanidina (véase el Esquema 9).^[34]



Esquema 9. Síntesis del complejo de rutenio $[\text{RuCl}\{\kappa^2(N,N')\text{-C}(\text{NPh})_2\text{NHPh}\}(\eta^6\text{-}p\text{-cimenos})]$.



Esquema 10. Aplicación de complejos rutenio(II)-guanidinato en la isomerización del 1-octen-3-ol.

En la bibliografía se pueden encontrar actualmente un gran número de complejos metálicos que incorporan un ligando guanidinato en modos de coordinación quelato- κ^2 y bidentado- μ^2 , así como la aplicación de los mismos como catalizadores.^[30,35] Sin embargo, son relativamente pocos los ejemplos con rutenio y osmio. De hecho, las primeras aplicaciones catalíticas de complejos rutenio-guanidinato y osmio-guanidinato

fueron descritas por nuestro grupo de investigación.^[36] En particular, diferentes derivados de Ru(II) y Ru(IV) mostraron ser activos en la isomerización redox de alcoholes alílicos en condiciones neutras (ver ejemplo en el Esquema 10),^[36a,b] mientras que sistemas basados en osmio(II) fueron aplicados con éxito en la reacción de deshidratación de aldoximas para generar nitrilos.^[36c]

Continuando con esta línea de investigación, en este trabajo nos hemos planteado como objetivo la preparación de complejos mononucleares de rutenio y osmio con el anión derivado de la guanidina cíclica 1,3,4,6,7,8-hexahidro-2*H*-pirimido[1,2-*a*]pirimidina (hpp) como ligando, y la posterior aplicación de los mismos como catalizadores en la reacción de isomerización redox de alcoholes alílicos, así como en la isomerización del estragol para general *trans*-anetol. Conviene reseñar en este punto que, hasta la fecha, no se recogen en la bibliografía complejos mononucleares de rutenio y osmio con el anión de la hpp actuando como ligando quelato.

En particular, en este manuscrito se describe:

- La síntesis y caracterización de diferentes complejos de Ru(II), Os(II) y Ru(IV) con el anión derivado de la guanidina cíclica 1,3,4,6,7,8-hexahidro-2*H*-pirimido[1,2-*a*]pirimidina como ligando.
- La evaluación de la actividad catalítica de todos los complejos sintetizados en la isomerización del alcohol alílico modelo 1-octen-3-ol en medio orgánico y acuoso sin emplear co-catalizadores.

- La evaluación de la actividad catalítica del complejo bis(alilo) de Ru(IV) $[\text{RuCl}\{\kappa^2(N,N)\text{-C}_7\text{H}_{12}\text{N}_3\}(\eta^3:\eta^3\text{-C}_{10}\text{H}_{16})]$ en la isomerización de una familia variada de alcoholes alílicos en medio orgánico y en medio acuoso.
- La evaluación de la actividad catalítica de todos los complejos sintetizados en la isomerización del estragol en *trans*-anetol en medio orgánico y acuoso sin emplear co-catalizadores.

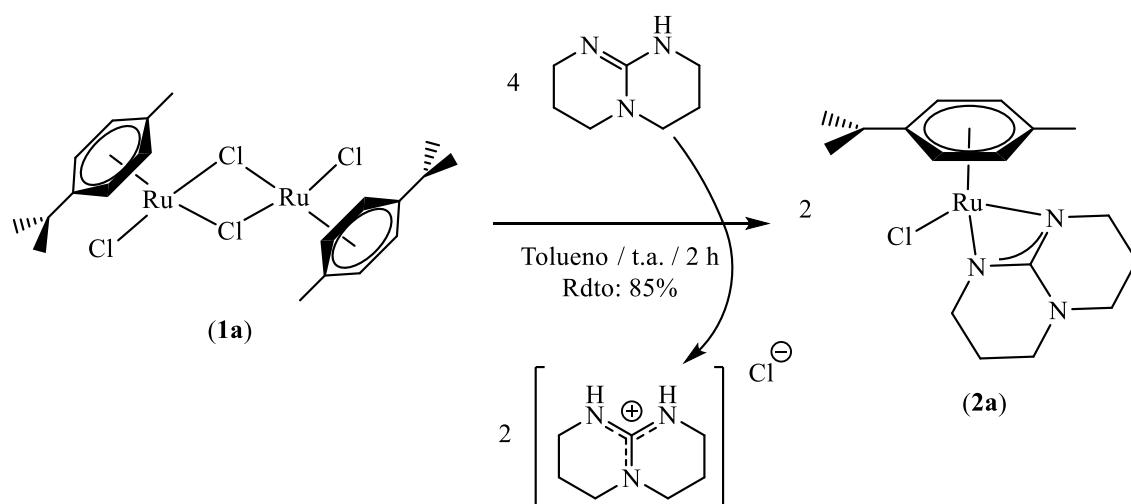
II. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

II.1. Síntesis y caracterización de complejos mononucleares de Ru(II), Os(II) y Ru(IV) con el anión derivado de la guanidina 1,3,4,6,7,8-hexahidro-2H-pirimido[1,2-*a*]pirimidina como ligando

Como se acaba de comentar en la *Introducción* de la presente *Memoria*, el objetivo de este trabajo ha sido la síntesis de complejos mononucleares de Ru(II), Ru(IV) y Os(II) que contengan en su estructura el anión guanidinato derivado de la 1,3,4,6,7,8-hexahidro-2H-pirimido[1,2-*a*]pirimidina (hpp; ver Figura 4) coordinado en forma quelato, así como el estudio de su actividad catalítica en procesos de isomerización de olefinas. Para la síntesis de dichos complejos se emplearon como precursores las especies dímeras $[\{\text{RuX}(\mu\text{-X})(\eta^6\text{-areno})\}_2]$ (areno = *p*-cimeno, X = Cl, Br, I; areno = C₆H₆, C₆Me₆, X = Cl),^[37] $[\{\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})(\eta^3:\eta^3\text{-C}_{10}\text{H}_{16})\}_2]$ ^[38] y $[\{\text{OsCl}(\mu\text{-Cl})(\eta^6\text{-p-cimeno})\}_2]$,^[39] y se siguió la ruta sintética descrita por P. J. Bailey y colaboradores en la preparación del complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^2(\text{N,N}')\text{-C}(\text{NPh})_2\text{NHPH}\}(\eta^6\text{-p-cimeno})]$ (Esquema 9).^[34]

Así, como se muestra en el Esquema 11, la reacción del precursor dimérico $[\{\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})(\eta^6\text{-p-cimeno})\}_2]$ (**1a**) con 4 equivalentes de la guanidina hpp, en tolueno y a temperatura ambiente, condujo tras dos horas de agitación a la formación del complejo mononuclear deseado $[\text{RuCl}\{\kappa^2(\text{N,N}')\text{-C}_7\text{H}_{12}\text{N}_3\}(\eta^6\text{-p-cimeno})]$ (**2a**), que pudo ser aislado con un rendimiento del 85%. La reacción involucra la ruptura inicial de los puentes cloruro del dímero $[\{\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})(\eta^6\text{-p-cimeno})\}_2]$ (**1a**) por parte de la guanidina que, una vez coordinada al fragmento $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-p-cimeno})]$, es rápidamente desprotonada por el exceso de hpp presente en el medio de reacción, generando así el anión guanidinato que se quelata al centro metálico. Es por ello que en la reacción se

obtiene como subproducto el cloruro de guanidinio $[\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_3][\text{Cl}]$. La baja solubilidad de esta sal en tolueno hace que precipite, permitiendo así separarla fácilmente del complejo **2a**.



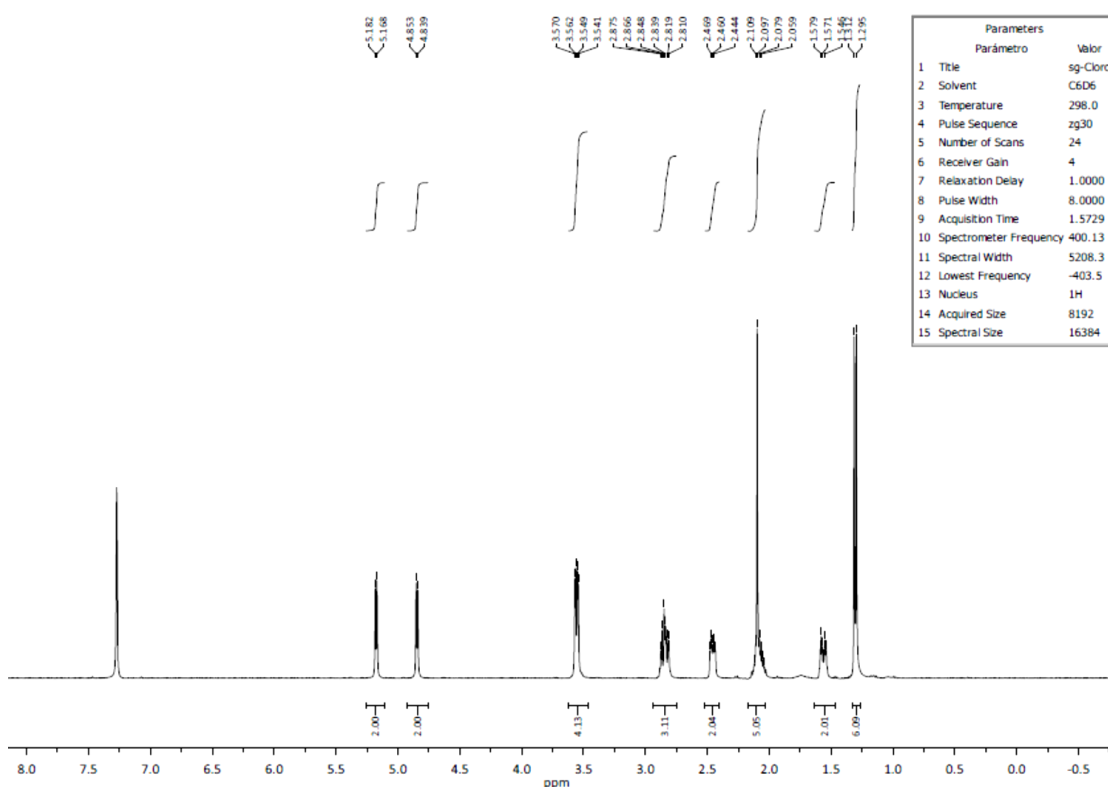
Esquema 11. Síntesis del complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^2(\text{N},\text{N}')\text{-C}_7\text{H}_{12}\text{N}_3\}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})]$ (**2a**).

Los complejos análogos $[\text{RuBr}\{\kappa^2(\text{N},\text{N}')\text{-C}_7\text{H}_{12}\text{N}_3\}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})]$ (**2b**) y $[\text{RuI}\{\kappa^2(\text{N},\text{N}')\text{-C}_7\text{H}_{12}\text{N}_3\}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})]$ (**2c**) se obtuvieron siguiendo el mismo método a partir de los precursores diméricos $[\{\text{RuBr}(\mu\text{-Br})(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})\}_2]$ (**1b**) y $[\{\text{RuI}(\mu\text{-I})(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})\}_2]$ (**1c**), respectivamente, si bien con rendimientos inferiores (35-46%). Los tres complejos mononucleares **2a-c** se aislaron como sólidos rojos o naranjas, estables al aire, y se caracterizaron mediante las técnicas analíticas y espectroscópicas habituales (análisis elemental, RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, IR y espectrometría de masas). Los datos obtenidos están de acuerdo con las estructuras propuestas (ver detalles en la *Parte Experimental*).

Los espectros de resonancia magnética nuclear de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **2a-c** mostraron que, al coordinarse el anión guanidinato al centro metálico, se forman complejos simétricos. Dicha simetría queda reflejada, por ejemplo, por la aparición de

sólo dos señales para los hidrógenos y carbonos aromáticos del ligando *p*-cimeno, equivalentes 2 a 2 y relacionados entre sí a través de un plano de simetría. Dichas señales aparecen como dobletes ($^3J_{\text{HH}} = 4.0\text{-}5.6$ Hz) a δ_{H} 4.84-5.21 ppm, o como singuletes a δ_{C} 77.6-80.3 ppm, respectivamente. Los espectros también muestran las señales esperadas para el anión guanidinato, siendo la más característica la asociada al carbono central de la unidad CN_3 , que resuena como un singulete muy desapantallado (δ_{C} aprox. 167 ppm).

A modo ilustrativo, en la Figura 5 se muestran los espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ registrados en C_6D_6 para el complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^2(\text{N},\text{N}')\text{-C}_7\text{H}_{12}\text{N}_3\}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})]$ (**2a**).



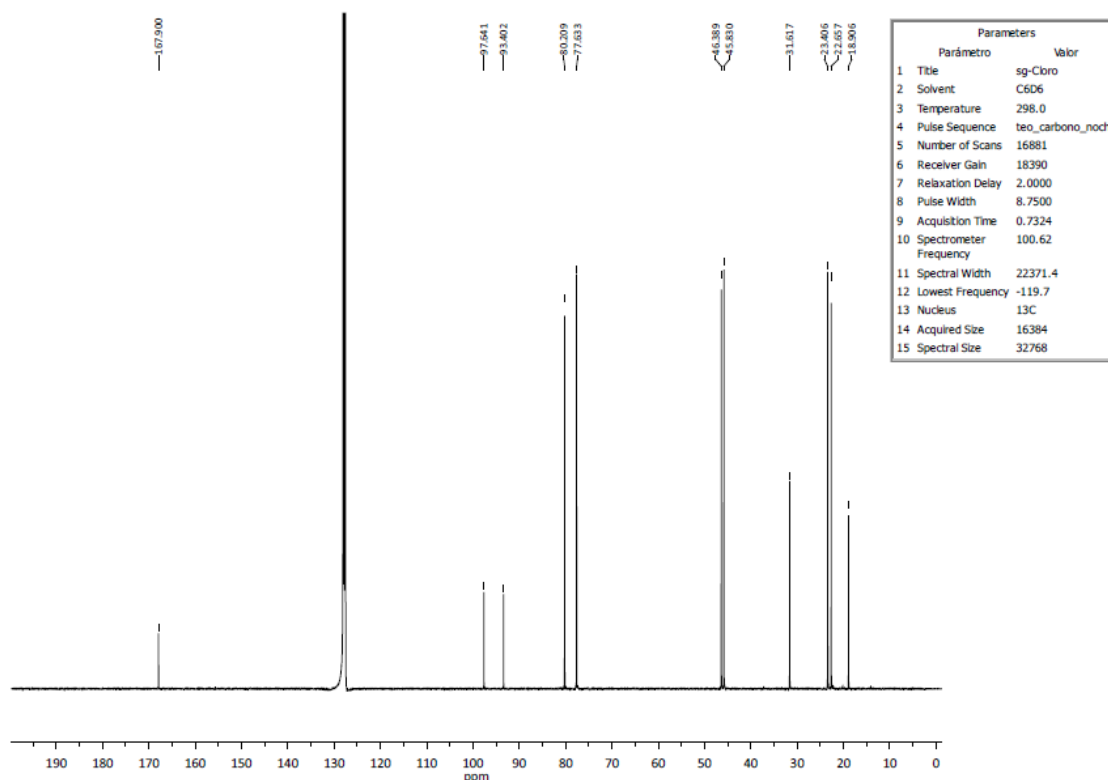
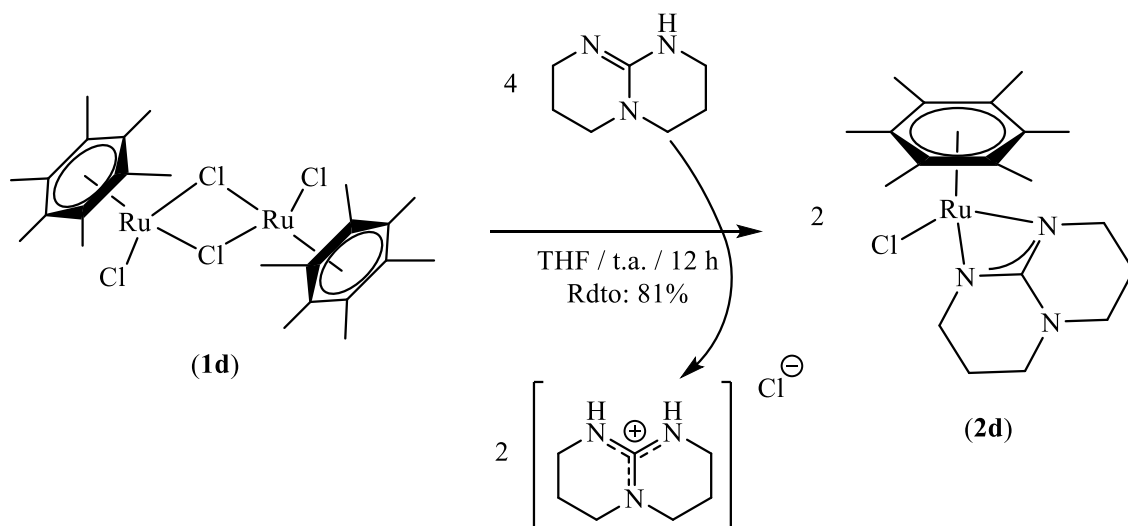


Figura 5. Espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) obtenidos para el complejo **2a**.

Una vez sintetizados los complejos **2a-c**, se decidió ampliar el estudio a la preparación de otros complejos semi-sandwich $[\text{RuCl}\{\kappa^2(\text{N},\text{N}')\text{-C}_7\text{H}_{12}\text{N}_3\}(\eta^6\text{-areno})]$. En primera instancia se intentó cambiar el *p*-cimeno por benceno utilizando como precursor el complejo dimérico correspondiente $[\{\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}_2]$. Lamentablemente, la poca solubilidad que presenta este dímero en disolventes orgánicos convencionales, unida a la escasa solubilidad del complejo resultante, *i.e.* $[\text{RuCl}\{\kappa^2(\text{N},\text{N}')\text{-C}_7\text{H}_{12}\text{N}_3\}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$, hizo que la separación de este último de la mezcla de reacción no fuera posible. Se variaron las condiciones de reacción (disolvente, temperatura, tiempo de reacción) pero no se pudo obtener el mencionado complejo mononuclear de forma pura. Por el contrario, al emplear como dímero de partida el derivado de hexametilbenceno $[\{\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\}_2]$ (**1d**), sí se logró sintetizar el complejo mononuclear deseado $[\text{RuCl}\{\kappa^2(\text{N},\text{N}')\text{-C}_7\text{H}_{12}\text{N}_3\}(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)]$ (**2d**) con un rendimiento del 81% (véase el Esquema 12).

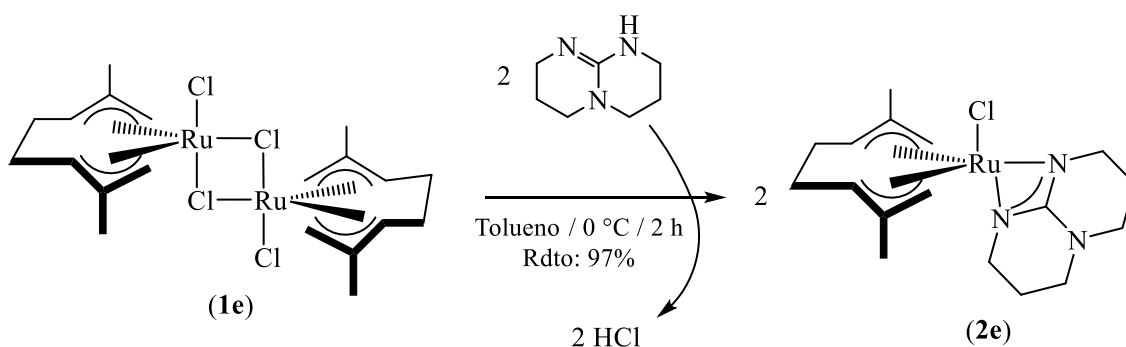


Esquema 12. Síntesis del complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^2(\text{N,N}')\text{-C}_7\text{H}_{12}\text{N}_3\}(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)]$ (**2d**).

Para su síntesis se utilizó THF como disolvente y el tiempo de reacción se aumentó a 12 horas. En este caso, para poder separar el complejo de la sal de guanidinio del complejo, se evaporó el THF y se añadió tolueno para favorecer la precipitación selectiva de la sal. Posteriormente, se concentró la mezcla de reacción, se filtró y se evaporó el filtrado a sequedad, obteniéndose así el complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^2(\text{N,N}')\text{-C}_7\text{H}_{12}\text{N}_3\}(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)]$ (**2d**) puro como un sólido naranja. Comentar aquí brevemente que, en el espectro de resonancia magnética nuclear de ^1H de este derivado, se observó una única señal ancha a 2 ppm correspondiente a los protones de los 6 grupos metilo del anillo de hexametilbenceno. Asimismo, en el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ aparecen dos señales singulete a 15.9 y 88.1 ppm correspondientes a los carbonos de los grupos metilo y a los carbonos cuaternarios del anillo, respectivamente. Esto es debido a la equivalencia química de todos los carbonos Me y cuaternarios del ligando C_6Me_6 . Al igual que en los casos anteriores, la señal característica de la unidad CN_3 del ligando guanidinato aparece en el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ a aproximadamente 167 ppm.

Empleando como precursor la especie dímica $[\{\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})(\eta^3\text{-}\eta^3\text{-C}_{10}\text{H}_{16})\}_2]$ (**1e**) se preparó también un complejo mononuclear de Ru(IV). En este caso se añadieron

únicamente 2 equivalentes de la guanidina bicíclica hpp, ya que al emplear cuatro equivalentes como en los casos anteriores se observaba, además de la formación del complejo esperado, la precipitación de un sólido negro no identificado. Además, se disminuyó la temperatura de trabajo a 0 °C. En estas condiciones se obtuvo el complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^2(N,N')\text{-C}_7\text{H}_{12}\text{N}_3\}(\eta^3:\eta^3\text{-C}_{10}\text{H}_{16})]$ (**2e**) como un sólido amarillo con un rendimiento del 97% (ver Esquema 13). En esta reacción la guanidina se desprotona espontáneamente una vez coordinada al fragmento bis(alilo) de rutenio(IV) $[\text{RuCl}_2(\eta^3:\eta^3\text{-C}_{10}\text{H}_{16})]$, eliminándose HCl.



Esquema 13. Síntesis del complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^2(N,N')\text{-C}_7\text{H}_{12}\text{N}_3\}(\eta^3:\eta^3\text{-C}_{10}\text{H}_{16})]$ (**2e**).

En la Figura 6 se muestran los espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ obtenidos para este derivado. En ellos, se puede advertir claramente la inequivalencia de las unidades alílicas del ligando 2,7-dimetilocta-2,6-dien-1,8-diilo al encontrar, por ejemplo, 10 señales distintas para sus carbonos en el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. Los espectros también ponen de manifiesto la inequivalencia de las dos unidades cíclicas del ligando guanidinato, apareciendo, por ejemplo, en el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ seis señales diferentes para los carbonos metilénicos. Como era de esperar, el carbono de la unidad CN_3 del ligando resuena como un singulete a campos bajos (δ_{C} 160.6 ppm)

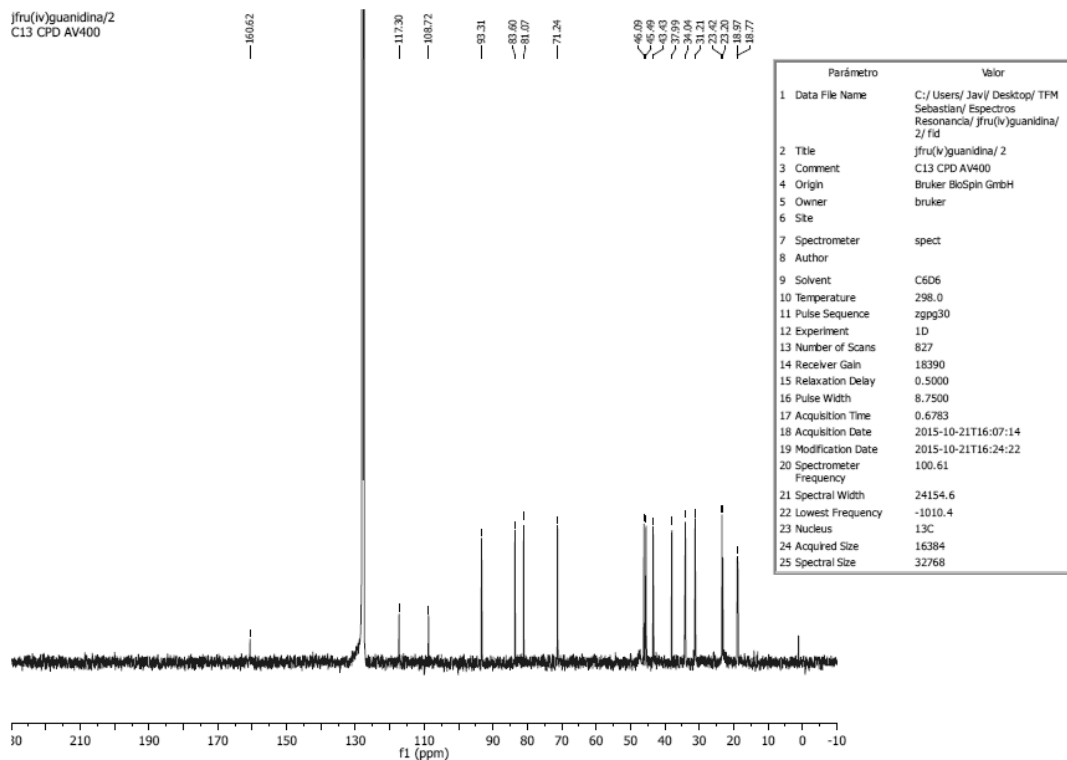
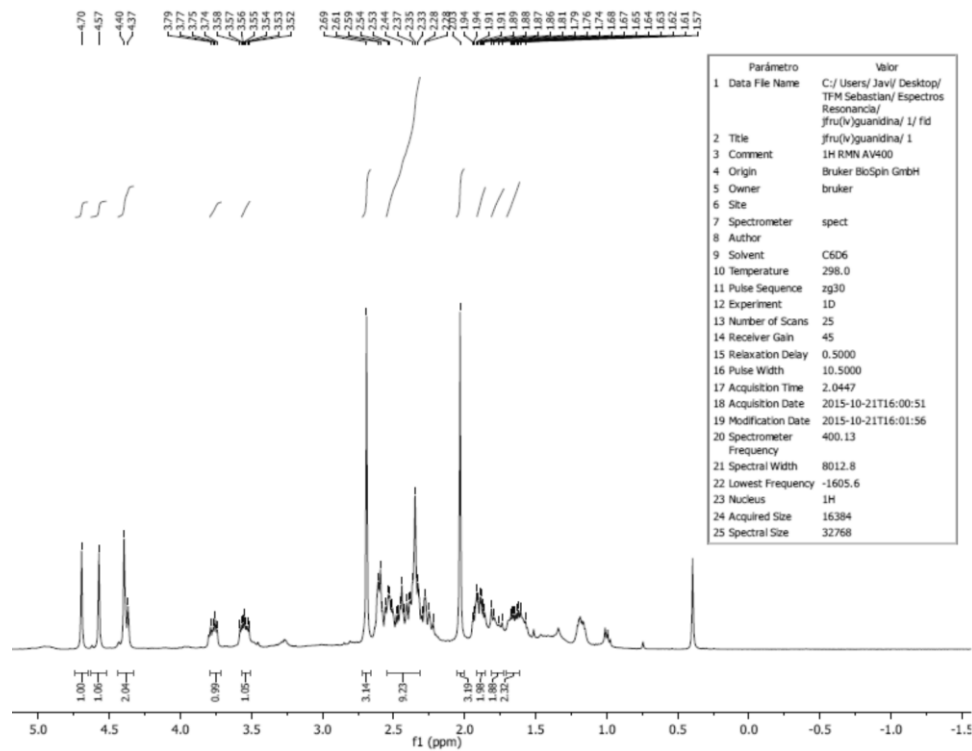
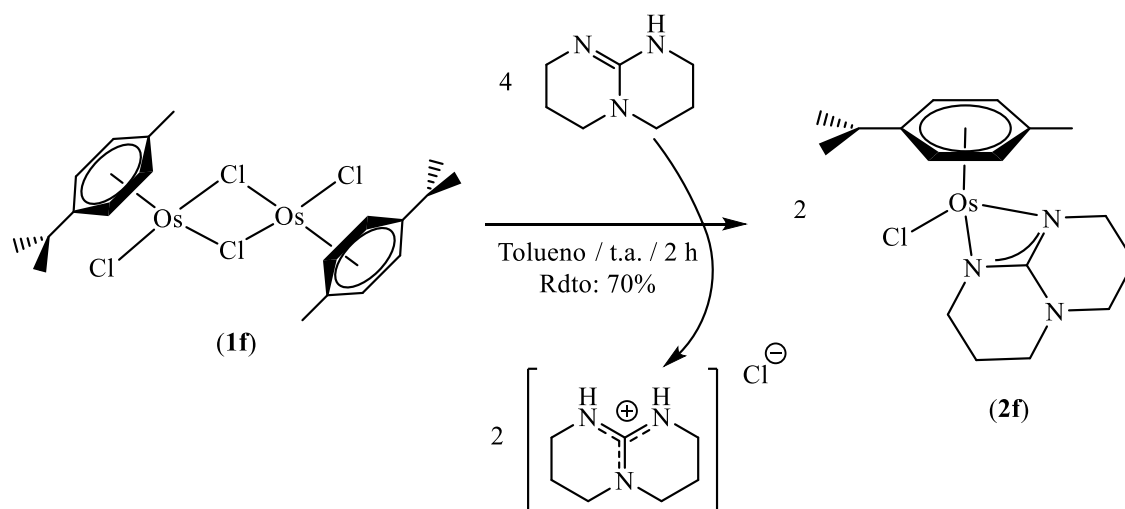


Figura 6. Espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) obtenidos para el complejo **2e**.

Finalmente, se sintetizó también el complejo mononuclear de Os(II) $[\text{OsCl}\{\kappa^2(N,N')\text{-C}_7\text{H}_{12}\text{N}_3\}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})]$ (**2f**) por reacción del precursor dimérico $[\{\text{OsCl}(\mu\text{-Cl})(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})\}_2]$ (**1f**) con la guanidina hpp. Se utilizaron las mismas condiciones que en los casos de los complejos de Ru(II) con *p*-cimeno como ligando. Después de concentrar, filtrar y secar a vacío se obtuvo el complejo **2f** como un sólido amarillo estable al aire con un 70% de rendimiento (véase el Esquema 14).



Esquema 14. Síntesis del complejo $[\text{OsCl}\{\kappa^2(N,N')\text{-C}_7\text{H}_{12}\text{N}_3\}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})]$ (**2f**).

Como en los casos anteriores, este complejo fue caracterizado mediante las técnicas analíticas y espectroscópicas habituales (ver *Parte Experimental*). Además, su estructura pudo ser confirmada de manera inequívoca mediante la técnica de difracción de rayos X de monocristal. Cristales apropiados para dicho estudio fueron obtenidos por enfriamiento a $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ de una disolución saturada del complejo en pentano. Su estructura se muestra en la Figura 7, estando los datos más significativos de distancias y ángulos de enlace recopilados en la Tabla 1. Los datos técnicos referentes a la toma de datos y características del cristal se encuentran recogidos en el *Apéndice* (Tabla A1).

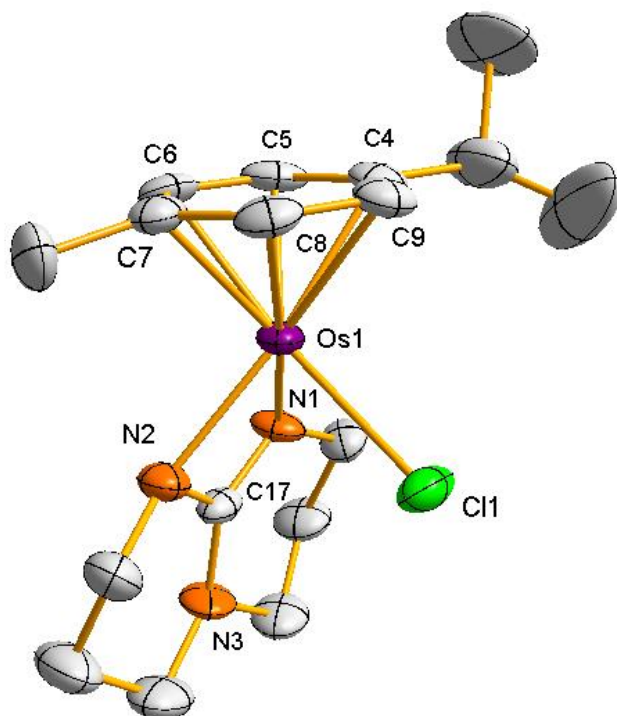


Figura 7. Estructura del complejo $[\text{OsCl}\{\kappa^2(\text{N},\text{N}')\text{-C}_7\text{H}_{12}\text{N}_3\}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})]$ (**2f**). Para mayor claridad se han omitido todos los átomos de hidrógeno. En la unidad asimétrica se encontraron dos moléculas independientes de **2f** aunque en la figura solo se muestra una por claridad.

La estructura revela la existencia de un átomo de osmio enlazado convencionalmente η^6 al anillo de *p*-cimeno, a dos átomos de nitrógeno del ligando guanidinato y a un ligando cloruro, mostrando una geometría típica de “banqueta de piano de tres patas”. Los valores de los ángulos de enlace Cl(1)-Os(1)-N(1), Cl(1)-Os(1)-N(2) y N(1)-Os(1)-N(2), así como los que incluyen el centroide de la unidad *p*-cimeno, son los esperados para un entorno de coordinación pseudooctaédrico. Las distancias de enlace Os-N(1) y Os-N(2) encontradas (2.1006(5) y 2.1499(4) Å, respectivamente) son muy similares a las descritas previamente para los complejos $[\text{OsCl}\{\kappa^2(\text{N},\text{N}')\text{-C}(\text{NR})(\text{N}^i\text{Pr})\text{NH}^i\text{Pr}\}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})]$ (R = Ph, 4-C₆H₄Me, 4-C₆H₄CF₃), con ligandos guanidinato acíclicos, caracterizados por difracción de Rayos-X de monocristal en nuestro grupo de investigación (Os-N = 2.097(4)-2.138(4) Å).^[36c] Con

respecto a ellos, tampoco se observan diferencias apreciables en el ángulo de mordida N(1)-Os(1)-N(2) del ligando (62.7(7)° vs. 61.2(2)-61.7(3)°).

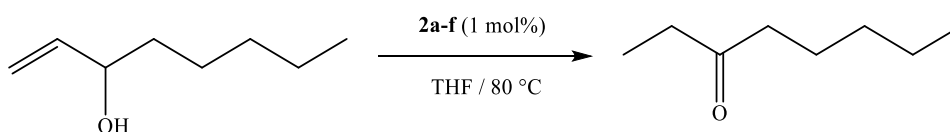
Tabla 1. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados para el complejo [OsCl{ $\kappa^2(N,N')$ -C₇H₁₂N₃}(η^6 -*p*-cimeno)] (**2f**).

Distancia		Ángulo	
Os(1)-C*	1.6653(4)	C*-Os(1)-Cl(1)	129.9(2)
Os(1)-Cl(1)	2.418(6)	C*-Os(1)-N(1)	137.0(5)
Os(1)-N(1)	2.1006(5)	C*-Os(1)-N(2)	136.2(5)
Os(1)-N(2)	2.1499(4)	Cl(1)-Os-N(1)	82.2(6)
N(1)-C(17)	1.31(3)	Cl(1)-Os-N(2)	83.7(6)
N(2)-C(17)	1.35(3)	N(1)-Os(1)-N(2)	62.7(7)
N(3)-C(17)	1.38(2)	N(1)-C(17)-N(2)	112.6(2)

C* = centroide del anillo *p*-cimeno (C(4), C(5), C(6), C(7), C(8) y C(9)).

II.2. Evaluación de la actividad catalítica de los complejos de Ru(II), Ru(IV) y Os(II) en la isomerización del alcohol alílico modelo 1-octen-3-ol

Una vez sintetizados los complejos de Ru(II), Ru(IV) y Os(II) **2a-f** se procedió a evaluar la actividad catalítica de los mismos en la reacción de isomerización redox de alcoholes alílicos en ausencia de base. Para ello, se ha empleado como reacción modelo la isomerización del 1-octen-3-ol para formar 3-octanona, y como condiciones estándar de reacción, el empleo de 4 mmol de sustrato, 1 mol% de catalizador y THF como disolvente a 80 °C (ver Esquema 16).



Esquema 15. Isomerización de 1-octen-3-ol en 3-octanona catalizada por los complejos **2a-f**.

Durante cada una de las reacciones llevadas a cabo se determinó la conversión alcanzada mediante cromatografía de gases (CG). Se tomaron alícuotas del medio de reacción cada cinco minutos hasta la media hora y posteriormente se tomaron muestras cada media hora hasta las 2 horas. En la Tabla 2 se muestran los rendimientos alcanzados por cada uno de los complejos metálicos **2a-f** a los 30 minutos de reacción. Como se puede observar, el mejor rendimiento se consiguió con el complejo de Ru(IV) [RuCl{ $\kappa^2(N,N')$ -C₇H₁₂N₃}($\eta^3:\eta^3$ -C₁₀H₁₆)] (**2e**). De hecho, con este derivado la reacción se completa en tan sólo 5 minutos. En el caso de los complejos de Ru(II) se puede advertir que el mejor resultado se obtiene con el derivado [RuI{ $\kappa^2(N,N')$ -C₇H₁₂N₃}(η^6 -*p*-cimeno)] (**2c**), mientras que el peor resultado de todos se obtuvo con el catalizador de Os(II) **2f**. La eficiencia de las distintas familias de catalizadores utilizados puede ordenarse, por tanto, según la siguiente secuencia: Ru(IV) > Ru(II) > Os(II).

Tabla 2. Isomerización del 1-octen-3-ol en 3-octanona catalizada por diferentes complejos de rutenio y osmio^a

Entrada	Catalizador	Rdto. ^b
1	[RuCl{ $\kappa^2(N,N')$ -C ₇ H ₁₂ N ₃ }(η^6 - <i>p</i> -cimeno)] (2a)	94%
2	[RuBr{ $\kappa^2(N,N')$ -C ₇ H ₁₂ N ₃ }(η^6 - <i>p</i> -cimeno)] (2b)	96%
3	[RuI{ $\kappa^2(N,N')$ -C ₇ H ₁₂ N ₃ }(η^6 - <i>p</i> -cimeno)] (2c)	98%
4	[RuCl{ $\kappa^2(N,N')$ -C ₇ H ₁₂ N ₃ }(η^6 -C ₆ Me ₆)] (2d)	9%
5	[RuCl{ $\kappa^2(N,N')$ -C ₇ H ₁₂ N ₃ }($\eta^3:\eta^3$ -C ₁₀ H ₁₆)] (2e)	99%
6	[OsCl{ $\kappa^2(N,N')$ -C ₇ H ₁₂ N ₃ }(η^6 - <i>p</i> -cimeno)] (2f)	25%

^a Condiciones de reacción: 4 mmol de 1-octen-3-ol, 1 mol% del complejo de rutenio u osmio correspondiente y 20 mL de THF, a 80 °C y bajo atmósfera de argón. ^b Rendimientos de 3-octanona determinados mediante análisis por cromatografía de gases a los 30 minutos.

No obstante, no solo se debe tener en cuenta el centro metálico, puesto que al analizar el sustituyente areno de los complejos de Ru(II) se advierte que con arenos más ricos en densidad electrónica el rendimiento de la reacción decrece ostensiblemente. Así, con el complejo **2d**, que contiene hexametilbenceno como ligando, se obtiene una

conversión de apenas el 9% en media hora mientras que con el resto de complejos de Ru(II) **2a-c**, que poseen al *p*-cimeno como ligando, se alcanzan conversiones superiores al 90% en el mismo tiempo. Los resultados obtenidos se podrían explicar teniendo en cuenta que, posiblemente, es el ligando areno el que se descoordina durante el ciclo catalítico (o bien sufre un cambio en su hapticidad η^6 - η^4) generando así las vacantes de coordinación necesarias para la coordinación del 1-octen-3-ol.^[36a] En cuanto al ligando haluro presente en los complejos $[\text{RuX}\{\kappa^2(N,N')\text{-C}_7\text{H}_{12}\text{N}_3\}(\eta^6\text{-p-cimeno})]$ (**2a-c**), no parece que éste juegue un papel clave en el ciclo catalítico, obteniéndose resultados muy similares en cuanto a conversión a los 30 minutos (entradas 1-3).

Una vez determinado cual es el complejo más activo en la isomerización del 1-octen-3-ol en 3-octanona, se procedió a variar las condiciones de reacción con el fin de comprobar hasta qué punto se podían obtener elevados rendimientos sin sacrificar los tiempos de reacción. Con este fin, se varió la carga de catalizador del complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^2(N,N')\text{-C}_7\text{H}_{12}\text{N}_3\}(\eta^3:\eta^3\text{-C}_{10}\text{H}_{16})]$ (**2e**) que resultó ser el complejo más activo en el proceso de isomerización. Los resultados obtenidos mediante CG tras 5 minutos de reacción se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Estudio de la variación la carga de catalizador del complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^2(N,N')\text{-C}_7\text{H}_{12}\text{N}_3\}(\eta^3:\eta^3\text{-C}_{10}\text{H}_{16})]$ (**2e**) y su impacto en la actividad catalítica^a

Entrada	[Ru]	Rdto. ^b
1	1.0 mol%	99%
2	0.5 mol%	99%
3	0.2 mol%	91%
4 ^c	0.2 mol%	99%

^a Condiciones de reacción: 4 mmol de 1-octen-3-ol, 20 mL de THF, a 80 °C y bajo atmósfera de argón. ^b Rendimientos en 3-octanona determinados mediante análisis por cromatografía de gases a los 5 minutos. ^c Rendimiento de 3-octanona determinado a los 10 minutos.

Como se puede observar en la tabla, un descenso en la carga de catalizador fue fácilmente tolerado. Así, al llevar a cabo la reacción con tan sólo un 0.2 mol% de catalizador se obtuvo una conversión del 91% a los 5 minutos, y del 99% a los 10 minutos. Por lo tanto, se decidió emplear como carga de catalizador óptima del 0.2 mol% en Ru para los siguientes experimentos catalíticos.

Una vez determinada la carga óptima de catalizador, se procedió a estudiar el efecto de la temperatura en la reacción. Para ello, se redujo la temperatura de la mezcla de reacción en intervalos de 20 °C. En este caso se tomaron nuevamente alícuotas de la mezcla de reacción cada 5 minutos, hasta alcanzar la hora, y luego cada hora, hasta las 24 horas de reacción. En la Tabla 4 se recogen los resultados obtenidos.

Tabla 4. Estudio de la variación de la temperatura en la reacción de isomerización del 1-octen-3-ol catalizada por el complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^2(\text{N},\text{N}')\text{-C}_7\text{H}_{12}\text{N}_3\}\{\eta^3:\eta^3\text{-C}_{10}\text{H}_{16}\}]$ (**2e**)^a

Entrada	Temperatura	Tiempo	Rdto. ^b
1	80 °C	10 min	99%
2	60 °C	1 h	93%
3	40 °C	24 h	67%
4	t.a.	24 h	< 2%

^a Condiciones de reacción: 4 mmol de 1-octen-3-ol, 0.2 mol% del complejo de rutenio y 20 mL de THF, bajo atmósfera de argón. ^b Rendimientos en 3-octanona determinados mediante análisis por cromatografía de gases.

Como se puede apreciar en la Tabla 4 un descenso de la temperatura de 80 a 60 °C no produce un gran deterioro en la eficiencia del proceso, requiriéndose 1 hora de reacción para alcanzar un rendimiento por encima del 90%. Sin embargo, al realizar la isomerización a temperatura ambiente, la conversión obtenida es menor al 2%, a pesar de emplear tiempos de reacción largos (24 horas). Sobre la base de estos resultados, se decidió que la temperatura óptima de trabajo para transformar el 1-octen-3-ol a 3-octanona con 0.2 mol% del catalizador **2e** en THF es de 80 °C.

El estudio de las condiciones óptimas de reacción prosiguió con la variación del disolvente. Se probaron disolventes de distinta naturaleza, desde disolventes próticos (metanol y agua) a disolventes apolares apróticos como el tolueno. Las reacciones se llevaron a cabo empleando una carga de catalizador de 0.2 mol% en Ru y una temperatura de 80 °C. Al igual que en los casos anteriores, se tomaron alícuotas de la mezcla de reacción a diferentes intervalos de tiempo para analizar la conversión por cromatografía de gases. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 5.

Tabla 5. Actividad catalítica del complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^2(\text{N},\text{N}')\text{-C}_7\text{H}_{12}\text{N}_3\}(\eta^3:\eta^3\text{-C}_{10}\text{H}_{16})]$ (**2e**) en la reacción de isomerización de alcoholes alílicos empleando diferentes disolventes^a

Entrada	Disolvente	Rdto. ^b
1	THF	99%
2	Tolueno	8%
3	Metanol	95%
4	Agua	30%

^a Condiciones de reacción: 4 mmol de 1-octen-3-ol, 0.2 mol% del complejo de rutenio, 20 mL del disolvente correspondiente, a 80 °C y bajo atmósfera de argón. ^b Rendimientos en 3-octanona determinados mediante análisis por cromatografía de gases a los 10 minutos.

En general, el uso de disolventes polares favorece la isomerización del 1-octen-3-ol en 3-octanona. No obstante, ningún disolvente orgánico, al igual que el agua, permitió mejorar los resultados obtenidos previamente con el THF. Cabe resaltar que, en el caso de emplear agua como disolvente, se observó que la conversión transcurría lentamente durante los primeros minutos y, posteriormente, se alcanzaba de forma brusca la conversión completa en 1 hora. El perfil detallado de esta reacción se recoge en la Figura 8. A la vista de la gráfica, todo parece indicar que tras 10-15 minutos de reacción se produce un cambio en la especie activa del proceso.

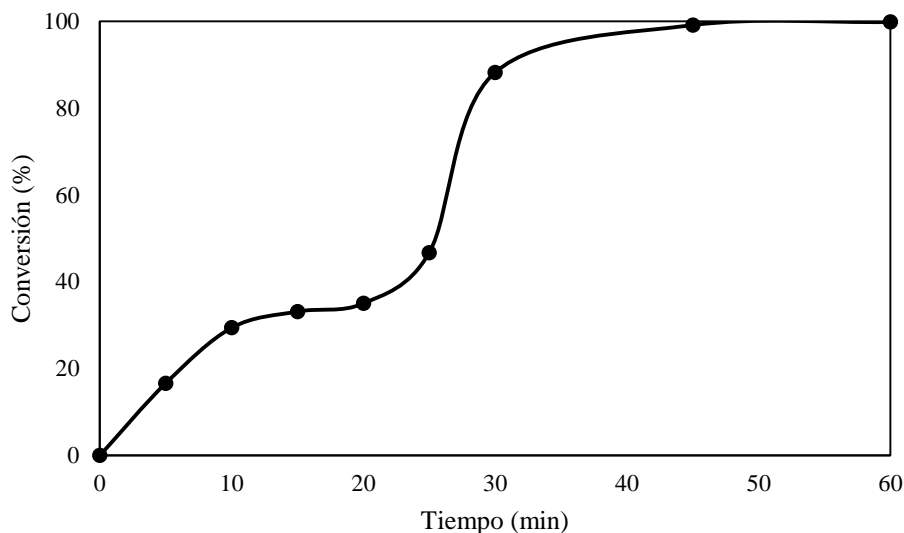


Figura 8. Isomerización de 1-octen-3-ol en 3-octanona catalizada por **2e** empleando agua como disolvente.

Finalmente, se varió la concentración de 1-octen-3-ol en la reacción para evaluar el impacto de este parámetro en la actividad catalítica. Los resultados mostrados en la Tabla 6 fueron obtenidos al emplear THF como disolvente, analizando muestras de la mezcla de reacción a los 5 minutos. En este caso se puede observar, que al disminuir la concentración del sustrato la conversión disminuye drásticamente. Por ejemplo, con una concentración de sustrato de 0.1 M se consigue una conversión de 21%, mientras que con una concentración de sustrato de 0.5 M la conversión aumenta hasta el 99% en el mismo tiempo (entradas 2 y 4).

Un aumento de la actividad catalítica con la concentración del sustrato también fue observada al emplear agua como disolvente (ver Tabla 7), llegándose a alcanzar conversiones similares a las obtenidas en THF al elevar la concentración del sustrato de 0.2 M a 0.5 M. Es por ello que, para el resto de estudios catalíticos, se emplearon ambos disolventes con una concentración de sustrato 0.5 M.

Tabla 6. Estudio de la variación de la concentración molar del 1-octen-3-ol en el proceso de isomerización catalizado por $[\text{RuCl}\{\kappa^2(N,N')\text{-C}_7\text{H}_{12}\text{N}_3\}(\eta^3:\eta^3\text{-C}_{10}\text{H}_{16})]$ (**2e**) en THF^a

Entrada	Concentración sustrato	Rdto. ^b
1	0,01 M	3%
2	0,1 M	21%
3	0,2 M	99%
4	0,5 M	99%
5	1,0 M	99%

^a Condiciones de reacción: 4 mmol de 1-octen-3-ol, 0.2 mol% del complejo de rutenio, diferentes cantidades de THF, a 80 °C y bajo atmósfera de argón. ^b Rendimientos en 3-octanona determinados mediante análisis por cromatografía de gases a los 5 minutos.

Tabla 7. Estudio de la variación de la concentración molar del 1-octen-3-ol en el proceso de isomerización catalizado por $[\text{RuCl}\{\kappa^2(N,N')\text{-C}_7\text{H}_{12}\text{N}_3\}(\eta^3:\eta^3\text{-C}_{10}\text{H}_{16})]$ (**2e**) en H₂O^a

Entrada	Concentración sustrato	Rdto. ^b
1	0.01 M	1%
2	0.1 M	17%
3	0.2 M	30%
4	0.5 M	99%
5	1.0 M	99%

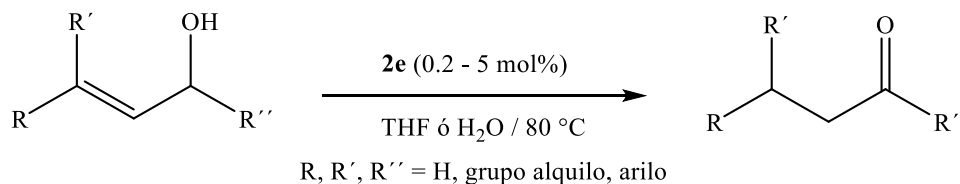
^a Condiciones de reacción: 4 mmol de 1-octen-3-ol, 0.2 mol% del complejo de rutenio, diferentes cantidades de H₂O, a 80 °C y bajo atmósfera de argón.

^b Rendimientos en 3-octanona determinados mediante análisis por cromatografía de gases a los 10 minutos.

II.3. Evaluación de la actividad catalítica del complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^2(N,N')\text{-C}_7\text{H}_{12}\text{N}_3\}(\eta^3:\eta^3\text{-C}_{10}\text{H}_{16})]$ (**2e**) en la isomerización de diferentes alcoholes alílicos en medio orgánico y acuoso

En vista de los buenos resultados obtenidos en la isomerización del 1-octen-3-ol con el complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^2(N,N')\text{-C}_7\text{H}_{12}\text{N}_3\}(\eta^3:\eta^3\text{-C}_{10}\text{H}_{16})]$ (**2e**) como catalizador, tanto en medio orgánico como en medio acuoso, se extendió nuestro estudio a la isomerización de otros alcoholes alílicos de diferente naturaleza. Para ello, las

reacciones se llevaron a cabo en THF y en agua, a 80 °C, con una concentración 0.5 M de sustrato correspondiente, y empleando diferentes cargas del catalizador **2e** (ver Esquema 14).

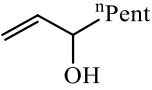
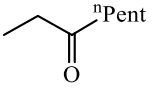
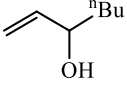
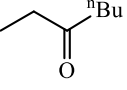
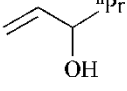
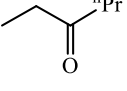
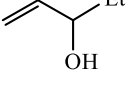
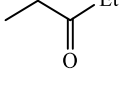
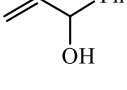
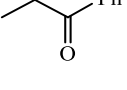
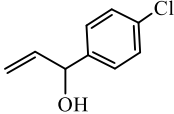
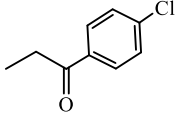
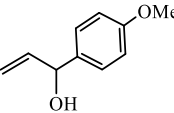
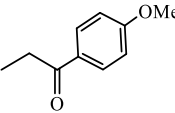
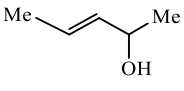
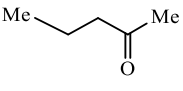
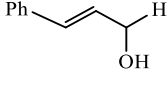
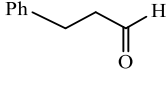
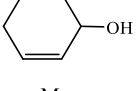
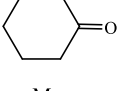
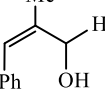
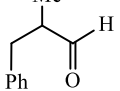


Esquema 14. Isomerización de alcoholes alílicos catalizada por $[\text{RuCl}\{\kappa^2(\text{N},\text{N})\text{-C}_7\text{H}_{12}\text{N}_3\}(\eta^3:\eta^3\text{-C}_{10}\text{H}_{16})]$ (**2e**).

En la Tabla 8 se presentan los resultados obtenidos para una familia variada de alcoholes alílicos mono-, di- y trisustituidos en el doble enlace C=C, al utilizar el complejo **2e** en THF. Para isomerizar los alcoholes alílicos monosustituidos no aromáticos se utilizó una carga de catalizador del 0.2 mol% en Ru (entradas 1 a 4). Como se puede observar, en todos los casos se alcanzó una conversión superior a 99% en tiempos que iban desde los 10 minutos hasta 1 hora. Cuando se emplearon sustratos monosustituidos con restos aromáticos, una carga de catalizador de 0.2 mol% en Ru fue insuficiente para alcanzar conversiones superiores al 70%, siendo necesario en estos casos aumentar la carga de metal (1 mol% de **2e**) y el tiempo de reacción (entradas 5-7). Esto se debe a los impedimentos estéricos que presentan dichos sustratos a la hora de coordinarse al Ru.^[5]

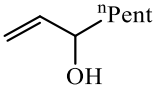
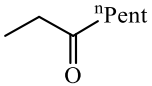
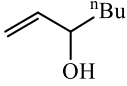
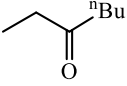
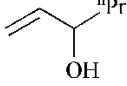
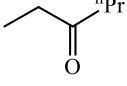
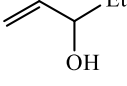
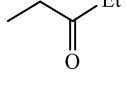
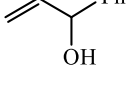
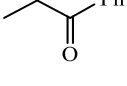
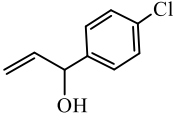
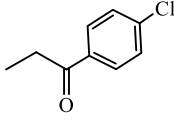
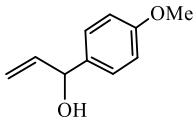
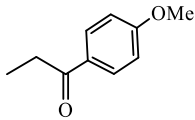
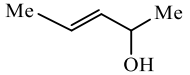
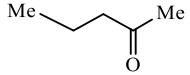
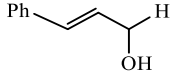
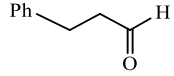
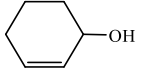
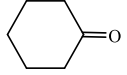
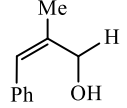
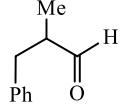
Debido también a los impedimentos estéricos asociados a estos sustratos, al utilizar alcoholes alílicos di- y trisustituidos en el C=C los resultados obtenidos fueron por lo general pobres. Así, aunque la reacción de isomerización tiene lugar, se requieren cargas de catalizador del orden del 3-5 mol% en rutenio, y tiempos de reacción largos (entradas 8-11). Además, en algunos casos las conversiones obtenidas fueron muy bajas (entradas 9 y 11).

Tabla 8. Isomerización de alcoholes alílicos en THF catalizada por $[\text{RuCl}\{\kappa^2(\text{N},\text{N}')\text{-C}_7\text{H}_{12}\text{N}_3\}(\eta^3:\eta^3\text{-C}_{10}\text{H}_{16})]$ (**2e**)^a

Entrada	Sustrato	Producto	% Ru	Tiempo	Rdto (%) ^b
1			0.2 mol%	10 min	99
2			0.2 mol%	10 min	99
3			0.2 mol%	1 h	99
4			0.2 mol%	10 min	99
5			1.0 mol%	3 h	94
6			1.0 mol%	24 h	82
7			1.0 mol%	24 h	81
8			3.0 mol%	24 h	71
9			5.0 mol%	24 h	31
10			5.0 mol%	2 h	99
11			5.0 mol%	24 h	12

^a Condiciones de reacción: Concentración del sustrato 0.5 M en THF, a 80 °C y bajo atmósfera de argón. ^b Rendimientos determinados mediante análisis por cromatografía de gases.

Tabla 9. Isomerización de alcoholes alílicos en H₂O catalizada por [RuCl{κ²(N,N')-C₇H₁₂N₃}(η³:η³-C₁₀H₁₆)] (**2e**)^a

Entrada	Sustrato	Producto	% Ru	Tiempo	Rdto (%) ^b
1			0.2 mol%	10 min	99
2			0.2 mol%	15 min	99
3			0.2 mol%	10 min	99
4			0.2 mol%	5 min	99
5			0.2 mol%	1 h	94
6			0.2 mol%	24 h	93
7			1.0 mol%	3 h	99
8			3.0 mol%	3 h	99
9			5.0 mol%	24 h	48
10			5.0 mol%	24 h	30
11			5.0 mol%	24 h	64

^a Condiciones de reacción: Concentración del sustrato 0.5 M en H₂O, a 80 °C y bajo atmósfera de argón. ^b Rendimientos determinados mediante análisis por cromatografía de gases.

Los mismos sustratos fueron estudiados también empleando agua, en lugar de THF, como disolvente (ver Tabla 9). Como se puede observar, en general, se obtuvieron resultados mejores a los alcanzados en THF. Así, en cuanto a los alcoholes

alílicos monosustituídos no aromáticos (entradas 1-4) se alcanzaron conversiones superiores al 99% en tiempos comprendidos entre los 5 y 15 minutos con cargas de metal del 0.2 mol% en rutenio. A diferencia de las reacciones en THF, con sustratos que poseían sustituyentes aromáticos no fue necesario aumentar la carga de catalizador para obtener buenos rendimientos (entradas 5-7). No obstante, los tiempos de reacción fueron más largos para alcanzar conversiones superiores al 90%, aunque si se incrementa la carga de catalizador a 1 mol% en Ru, el tiempo de reacción disminuye ostensiblemente (ver entrada 7).

Con sustratos di- y trisustituídos se mantiene la misma tendencia comentada en las anteriores entradas. Así, exceptuando el caso del 2-ciclohexen-1-ol (entrada 10), empleando la misma carga del complejo mononuclear de Ru(IV) **2e** en H₂O se consiguen mejores rendimientos que con THF.

II.4. Evaluación de la actividad catalítica de los complejos de Ru(II), Ru(IV) y Os(II) en la isomerización del estragol en anetol en medio orgánico y acuoso sin el uso de co-catalizadores

Una vez evaluada la actividad catalítica de los complejos sintetizados en la reacción de isomerización de alcoholes alílicos, se procedió a explorar de forma muy breve su capacidad para promover la isomerización del estragol para formar *trans*-anetol (véase el Esquema 8). Inicialmente, se eligieron como condiciones de reacción las previamente descritas por nuestro grupo de trabajo al estudiar el comportamiento de diferentes complejos de Ru(IV) de fórmula general $[\text{RuCl}_2(\eta^3:\eta^3\text{-C}_{10}\text{H}_{16})(\text{L})]$ (L = ligandos fosfina, fosfito, isocianuros, nitrilos o CO) en esta transformación catalítica (cargas de metal de 1 mol%, metanol como disolvente, una temperatura de 80 °C y una

concentración de sustrato 4 M).^[17a] El avance de la reacción y la selectividad *E/Z* de la misma se controlaron mediante CG, tomando alícuotas a diferentes intervalos de tiempo. En la Tabla 10 se recogen los resultados obtenidos con los diferentes complejos **2a-f**.

Tabla 10. Isomerización de estragol en anetol catalizada por diferentes complejos de rutenio y osmio^a

Entrada	Catalizador	Tiempo	Rdto. ^b	<i>E/Z</i> ^b
1	[RuCl{ $\kappa^2(N,N')$ -C ₇ H ₁₂ N ₃ }(η^6 - <i>p</i> -cimeno)] (2a)	3 h	99%	95:5
2	[RuBr{ $\kappa^2(N,N')$ -C ₇ H ₁₂ N ₃ }(η^6 - <i>p</i> -cimeno)] (2b)	3 h	99%	95:5
3	[RuI{ $\kappa^2(N,N')$ -C ₇ H ₁₂ N ₃ }(η^6 - <i>p</i> -cimeno)] (2c)	3 h	99%	95:5
4	[RuCl{ $\kappa^2(N,N')$ -C ₇ H ₁₂ N ₃ }(η^6 -C ₆ Me ₆)] (2d)	3 h	99%	93:7
5	[RuCl{ $\kappa^2(N,N')$ -C ₇ H ₁₂ N ₃ }($\eta^3:\eta^3$ -C ₁₀ H ₁₆)] (2e)	1 h	99%	95:5
6 ^c	[RuCl{ $\kappa^2(N,N')$ -C ₇ H ₁₂ N ₃ }($\eta^3:\eta^3$ -C ₁₀ H ₁₆)] (2e)	3 h	99%	95:5
7	[OsCl{ $\kappa^2(N,N')$ -C ₇ H ₁₂ N ₃ }(η^6 - <i>p</i> -cimeno)] (2f)	24 h	84%	94:6

^a Condiciones de reacción: 2 mmol de estragol, 1 mol% del complejo correspondiente, 0.5 mL de MeOH, a 80 °C y bajo atmósfera de argón. ^b Rendimientos en anetol y relación *E/Z* determinados mediante análisis por cromatografía de gases. ^c Reacción llevada a cabo empleando H₂O como disolvente.

Como se puede observar en la tabla, se obtienen conversiones completas en tiempos comprendidos entre 1 y 3 horas con todos los complejos ensayados, excepto con el derivado de osmio [OsCl{ $\kappa^2(N,N')$ -C₇H₁₂N₃}(η^6 -*p*-cimeno)] (**2f**) el cual requiere un tiempo de reacción más largo para alcanzar resultados comparables a los que se obtienen empleando catalizadores de rutenio. Otro aspecto destacable es la alta selectividad *trans* observada en todos los casos ($\geq 93\%$). Al igual que ocurría en la isomerización de alcoholes alílicos el derivado bis(alilo) de rutenio(IV) [RuCl{ $\kappa^2(N,N')$ -C₇H₁₂N₃}($\eta^3:\eta^3$ -C₁₀H₁₆)] (**2e**) resultó ser el catalizador más eficiente (99% de conversión en 1 hora) y selectivo (relación *E/Z* en el anetol formado de 95:5) de todos los complejos evaluados (entrada 5). Dicho derivado resultó ser también activo en agua, si bien el tiempo de reacción requerido en este caso para alcanzar una

conversión completa del sustrato fue de 3 h (entrada 6). Debemos hacer notar que, a pesar de que la selectividad *trans* mostrada por $[\text{RuCl}\{\kappa^2(\text{N},\text{N}^7)\text{-C}_7\text{H}_{12}\text{N}_3\}(\eta^3:\eta^3\text{-C}_{10}\text{H}_{16})]$ (**2e**) fue alta, no se mejoraron los resultados previos obtenidos al emplear el dímero $[\{\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})(\eta^3:\eta^3\text{-C}_{10}\text{H}_{16})\}_2]$ y la especie mononuclear $[\text{RuCl}_2(\eta^3:\eta^3\text{-C}_{10}\text{H}_{16})\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]$ como catalizadores (relación *E/Z* = 99:1 en las mismas condiciones).^[17a]

Es de destacar finalmente que, al igual que ocurría en las reacciones de isomerización de alcoholes alílicos comentadas anteriormente, el complejo bis(alilo) de rutenio(IV) $[\text{RuCl}\{\kappa^2(\text{N},\text{N}^7)\text{-C}_7\text{H}_{12}\text{N}_3\}(\eta^3:\eta^3\text{-C}_{10}\text{H}_{16})]$ (**2e**) presenta una actividad elevada sin necesidad de adicionar al medio de reacción ningún tipo de co-catalizador ácido o básico.

III. PARTE EXPERIMENTAL

III.1. Condiciones generales

Todas las reacciones descritas en la presente *Memoria* se han llevado a cabo en condiciones de atmósfera de argón, empleando líneas de vacío y técnicas de Schlenk o de tubo sellado convencionales.

El dietiléter, el tolueno y el *n*-hexano fueron secados a través de un sistema de purificación de disolventes Pure-Solv de Scharlab. El resto de los disolventes utilizados fueron previamente destilados bajo atmósfera de argón, empleando sodio (tetrahidrofurano), metóxido de magnesio (metanol) o etóxido de magnesio (etanol) como agentes deshidratantes.

III.2. Técnicas empleadas en la caracterización de los compuestos

Los compuestos que se describen en la presente *Memoria* han sido caracterizados empleando las siguientes técnicas:

Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN): Los espectros de resonancia magnética nuclear han sido realizados en espectrómetros BRUKER AV-400 a 400.1 MHz (^1H) y 100.6 MHz (^{13}C), y BRUKER NAV-300 conectado permanentemente a un intercambiador automático de muestras BACS-60 a 300.1 MHz (^1H) empleando tubos de 5 mm de diámetro. Los espectros se han registrado a 18 °C usando como disolvente benceno deuterado. Los valores de los desplazamientos químicos (δ) están expresados en partes por millón (ppm) tomando como referencia la señal del disolvente como ajuste interno (^1H y ^{13}C). La multiplicidad de las señales

aparece entre paréntesis de acuerdo con la secuencia detallada a continuación: s = singulete, d = doblete, m = multiplete. Las constantes de acoplamiento J vienen expresadas en Hz. Para facilitar la asignación de los espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de todos los compuestos descritos en la presente *Memoria* se han realizado experimentos DEPT.

Espectroscopia de infrarrojo (IR): Los espectros de infrarrojo han sido registrados en un espectrofotómetro Perkin-Elmer Paragon 1000. Todos ellos se han efectuado en estado sólido (pastillas de KBr) recogiendo una zona del espectro comprendida entre 4000 y 450 cm^{-1} . La intensidad de las bandas de absorción viene indicada entre paréntesis por: d = débil, m = media, f = fuerte. El error en la determinación de las posiciones de las absorciones es del orden de $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$.

Espectroscopia de masas (EM-AR): Los espectros de masas de alta resolución (ESI) se determinaron en los servicios científico-técnicos de la Universidad de Oviedo.

Análisis elemental de C, H y N: Los análisis elementales de C e H para los compuestos aquí descritos se han realizado en los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Sevilla.

Cromatografía de gases (CG): Los análisis por cromatografía de gases se han realizado en un aparato Hewlett Packard HP6890 equipado de un detector de ionización de llama (FID), utilizando una columna capilar Supelco Beta-DexTM 120 (30 m de longitud y 0.25 mm de diámetro interno). Se ha empleado helio como gas portador, trabajando con flujo constante de 4 mL/min. Debido a las diferentes propiedades físico-químicas de los alcoholes alílicos utilizados, cada sustrato requirió la puesta a punto de un método cromatográfico de separación específico. A continuación, se detallan cada uno de estos métodos:

1-Octen-3-ol: *Columna empleada:* Columna capilar Supelco Beta-Dex™ 120.

Programa de temperatura: Isoterma a 100 °C durante 10 minutos. *Tiempos de retención:* $t_R(3\text{-octanona}) = 2.80$ minutos; $t_R(1\text{-octen-3-ol}) = 3.91$ minutos.

1-Hepten-3-ol: *Columna empleada:* Columna capilar Supelco Beta-Dex™ 120.

Programa de temperatura: Isoterma a 100 °C durante 10 minutos. *Tiempos de retención:* $t_R(3\text{-heptanona}) = 1.78$ minutos; $t_R(1\text{-hepten-3-ol}) = 2.27$ minutos.

1-Hexen-3-ol: *Columna empleada:* Columna capilar Supelco Beta-Dex™ 120.

Programa de temperatura: Isoterma a 100 °C durante 10 minutos. *Tiempos de retención:* $t_R(3\text{-hexanona}) = 1.32$ minutos; $t_R(1\text{-hexen-3-ol}) = 1.53$ minutos.

1-Penten-3-ol: *Columna empleada:* Columna capilar Supelco Beta-Dex™ 120.

Programa de temperatura: Isoterma a 50 °C durante 10 minutos. *Tiempos de retención:* $t_R(3\text{-pentanona}) = 2.93$ minutos; $t_R(1\text{-penten-3-ol}) = 3.92$ minutos.

1-Fenil-2-propen-1-ol: *Columna empleada:* Columna capilar Supelco Beta-Dex™ 120. *Programa de temperatura:* Isoterma a 170 °C durante 10 minutos. *Tiempos de retención:* $t_R(\text{propiofenona}) = 1.53$ minutos; $t_R(1\text{-fenil-2-propen-1-ol}) = 1.71$ minutos.

1-(4-Clorofenil)-2-propen-1-ol: *Columna empleada:* Columna capilar Supelco Beta-Dex™ 120. *Programa de temperatura:* Isoterma a 170 °C durante 10 minutos. *Tiempos de retención:* $t_R(1\text{-(4-clorofenil)-1-propanona}) = 2.52$ minutos; $t_R(1\text{-(4-clorofenil)-2-propen-1-ol}) = 3.37$ minutos.

1-(4-Metoxifenil)-2-propen-1-ol: *Columna empleada:* Columna capilar Supelco Beta-Dex™ 120. *Programa de temperatura:* Isoterma a 170 °C durante 10 minutos. *Tiempos de retención:* $t_R(1\text{-(4-metoxifenil)-1-propanona}) = 3.96$ minutos; $t_R(1\text{-(4-metoxifenil)-2-propen-1-ol}) = 4.10$ minutos.

trans-3-Penten-2-ol: *Columna empleada:* Columna capilar Supelco Gamma-Dex™ 225. *Programa de temperatura:* Se parte inicialmente de una isoterma a 40 °C durante 2 minutos, y luego se aumenta la temperatura de la columna hasta 60 °C empleando una rampa de 5 °C/minuto. *Tiempos de retención:* $t_R(2\text{-pentanona}) = 4.86$ minutos; $t_R(3\text{-penten-2-ol}) = 4.22$ minutos.

Alcohol cinámico: *Columna empleada:* Columna capilar Supelco Beta-Dex™ 120. *Programa de temperatura:* Isoterma a 180 °C durante 10 minutos. *Tiempos de retención:* $t_R(3\text{-fenil-propionaldehido}) = 1.41$ minutos; $t_R(\text{alcohol cinámico}) = 2.31$ minutos.

2-Ciclohexen-1-ol: *Columna empleada:* Columna capilar Supelco Beta-Dex™ 120. *Programa de temperatura:* Se parte inicialmente de una isoterma a 40 °C durante 2 minutos, y luego se aumenta la temperatura de la columna hasta 90 °C empleando una rampa de 5 °C/minuto. Una vez que se alcanzan los 90 °C, la temperatura se mantiene constante durante 10 minutos. *Tiempos de retención:* $t_R(\text{ciclohexanona}) = 13.04$ minutos; $t_R(2\text{-ciclohexen-1-ol}) = 16.57$ minutos.

trans-2-Metil-3-fenil-2-propen-1-ol: *Columna empleada:* Columna capilar Supelco Beta-Dex™ 120. *Programa de temperatura:* Isoterma a 180 °C durante 4 minutos de duración. *Tiempos de retención:* $t_R(2\text{-metil-3-fenil-propionaldehído}) = 1.66$ minutos; $t_R(2\text{-metil-3-fenil-2-propen-1-ol}) = 3.00$ minutos.

III.3. Síntesis y caracterización de complejos de rutenio(II), rutenio(IV) y osmio(II)

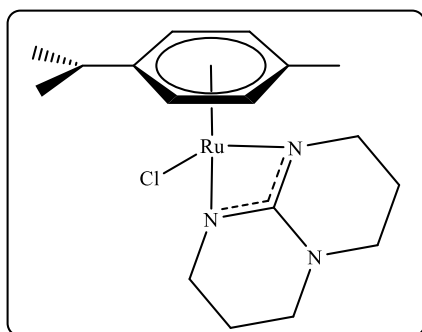
Todos los reactivos utilizados fueron adquiridos de fuentes comerciales y usados sin posterior purificación, a excepción de los precursores metálicos [$\{\text{RuX}(\mu\text{-X})(\eta^6\text{-areno})\}_2$] (areno = *p*-cimeno, X = Cl, Br, I; areno = C₆H₆, C₆Me₆, X = Cl),^[37] [$\{\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})(\eta^3:\eta^3\text{-C}_{10}\text{H}_{16})\}_2$]^[38] y [$\{\text{OsCl}(\mu\text{-Cl})(\eta^6\text{-p-cimeno})\}_2$],^[39] que fueron preparados siguiendo las metodologías sintéticas descritas en la bibliografía.

Síntesis y caracterización del complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^2(\text{N,N}')\text{-C}_7\text{H}_{12}\text{N}_3\}(\eta^6\text{-p-cimeno})]$

(2a)

Sobre una disolución del complejo dímero [$\{\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})(\eta^6\text{-p-cimeno})\}_2$] (**1a**) (0.306 g, 0.50 mmol) en 30 mL de tolueno, se añaden 4 equivalentes (2 mmol) de la guanidina cíclica 1,3,4,6,7,8-hexahidro-2*H*-pirimido[1,2-*a*]pirimidina (hpp). La disolución resultante se agita a temperatura ambiente por 2 h. Durante ese tiempo el color de la disolución pasa de rojo a naranja. Posteriormente se concentra la disolución hasta alcanzar un volumen de aproximadamente 10 mL y se filtra utilizando una cánula. El filtrado se evapora a sequedad obteniéndose un sólido anaranjado. Este sólido se lava con *n*-hexano (3 x 5 mL) y se seca a vacío. La caracterización del complejo se detalla a continuación:

$[\text{RuCl}\{\kappa^2(\text{N,N}')\text{-C}_7\text{H}_{12}\text{N}_3\}(\eta^6\text{-p-cimeno})]$ (2a)



Sólido naranja

Rendimiento: 85%

IR (KBr): $\nu = 734$ (m), 746 (d), 863 (m), 879 (m), 1001 (d), 1018 (f), 1060 (f), 1102 (f), 1114 (d), 1135 (d), 1156 (d), 1192 (f), 1209 (m), 1257 (f), 1276 (d), 1293 (f), 1316 (f), 1356 (m), 1510 (f), 1562 (f), 1629 (d), 2835 (m), 3053 (m) cm^{-1} .

RMN ^1H (C_6D_6): $\delta = 1.30$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 6H, CHMe_2 de *p*-cimeno), 1.57-1.58 (m, 2H, CH_2 de hpp), 2.06-2.47 (m, 5H, Me de *p*-cimeno y CH_2 de hpp), 2.44-2.47 (m, 2H, CH_2 de hpp), 2.81-2.87 (m, 3H, CHMe_2 de *p*-cimeno y CH_2 de hpp), 3.54-3.57 (m, 4H, CH_2 de hpp), 4.84 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.6$ Hz, 2H, CH de *p*-cimeno), 5.17 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.6$ Hz, 2H, CH de *p*-cimeno) ppm.

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6): $\delta = 18.9$ (s, Me de *p*-cimeno), 22.6 (s, CHMe_2 de *p*-cimeno), 23.4 (s, CH_2 de hpp), 31.6 (s, CHMe_2 de *p*-cimeno), 45.8 (s, CH_2 de hpp), 46.4 (s, CH_2 de hpp), 77.6 y 80.2 (s, CH de *p*-cimeno), 93.4 y 97.6 (s, C de *p*-cimeno), 167.9 (s, CN_3) ppm.

Espectrometría de Masas: $m/z = 374.1163$ [$\text{M}^+ - \text{Cl}$].

Análisis elemental (%): Análisis calculado para $\text{RuC}_{17}\text{H}_{26}\text{N}_3\text{Cl}$: C, 49.93; H, 6.41; N, 10.28. Encontrado: C, 49.85; H, 6.50; N, 10.11.

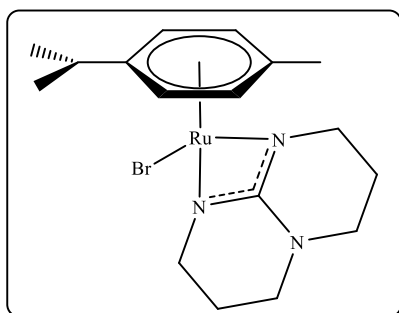
Síntesis y caracterización del complejo $[\text{RuBr}\{\kappa^2(\text{N},\text{N}')\text{-C}_7\text{H}_{12}\text{N}_3\}(\eta^6\text{-p-cimeno})]$

(2b)

Sobre una disolución del complejo dímero $[\{\text{RuBr}(\mu\text{-Br})(\eta^6\text{-p-cimeno})\}]$ (0.200 g, 0.25 mmol) en 30 mL de tolueno, se añaden 4 equivalentes (1 mmol) de la

guanidina cíclica 1,3,4,6,7,8-hexahidro-2*H*-pirimido[1,2-*a*]pirimidina (hpp). La disolución resultante se agita a temperatura ambiente durante 2 h. Durante ese tiempo el color de la disolución pasa de rojo oscuro a naranja. Posteriormente se concentra la disolución hasta alcanzar un volumen de aproximadamente 10 mL y se filtra utilizando una cánula. El filtrado se evapora a sequedad obteniéndose un sólido rojo oscuro. Este sólido se lava con *n*-hexano (3 x 5 mL) y se seca a vacío. La caracterización del complejo se detalla a continuación.

[RuBr{ $\kappa^2(N,N')$ -C₇H₁₂N₃}(η^6 -*p*-cimeno)] (2b)



Sólido rojo

Rendimiento: 46%

IR (KBr): $\nu = 746$ (m), 800 (f), 863 (f), 865 (d), 923 (d), 1025 (f), 1053 (d), 1064 (f), 1103 (m), 1135 (d), 1196 (f), 1209 (m), 1259 (f), 1276 (d), 1293 (d), 1319 (f), 1352 (m), 1383 (m), 1453 (f), 1466 (d), 1515 (f), 1556 (f), 1630 (m) cm^{-1} .

RMN ¹H (C₆D₆): $\delta = 1.29$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 6H, CHMe₂ de *p*-cimeno), 1.52-1.57 (m, 2H, CH₂ de hpp), 2.04-2.15 (m, 5H, Me de *p*-cimeno y CH₂ de hpp), 2.44-2.46 (m, 2H, CH₂ de hpp), 2.84-2.90 (m, 3H, CHMe₂ de *p*-cimeno y CH₂ de hpp), 3.51-3.66 (m, 4H, CH₂ de hpp), 4.84 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.0$ Hz, 2H, CH de *p*-cimeno), 5.17 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.0$ Hz, 2H, CH de *p*-cimeno) ppm.

RMN ¹³C{¹H} (C₆D₆): $\delta = 19.1$ (s, Me de *p*-cimeno), 22.7 (s, CHMe₂ de *p*-cimeno), 23.4 (s, CH₂ de hpp), 31.7 (s, CHMe₂ de *p*-cimeno), 46.2 (s, CH₂ de hpp), 46.5 (s, CH₂

de hpp), 77.7 y 80.2 (s, CH de *p*-cimeno), 93.2 y 98.1 (s, C de *p*-cimeno), 167.4 (s, CN₃) ppm.

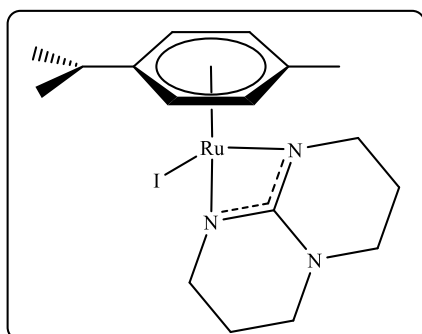
Espectrometría de Masas: $m/z = 456.0404$ [M⁺ + H].

Análisis elemental (%): Análisis calculado para RuC₁₇H₂₆N₃Br: C, 45.04; H, 5.78; N, 9.27. Encontrado: C, 45.19; H, 5.88; N, 9.16.

Síntesis y caracterización del complejo [RuI{κ²(*N,N'*)-C₇H₁₂N₃}(η⁶-*p*-cimeno)] (2c)

Sobre una disolución del complejo dímero [{RuI(μ-I)(η⁶-*p*-cimeno)}₂] (1c) (0.200 g, 0.20 mmol) en 30 mL de tolueno, se añaden 4 equivalentes (0.8 mmol) de la guanidina cíclica 1,3,4,6,7,8-hexahidro-2*H*-pirimido[1,2-*a*]pirimidina (hpp). La disolución resultante se agita a temperatura ambiente 2 h. Durante ese tiempo el color de la disolución pasa de rojo oscuro a naranja. Posteriormente se concentra la disolución hasta alcanzar un volumen de aproximadamente 10 mL y se filtra utilizando una cánula. El filtrado se evapora a sequedad obteniéndose un sólido rojo oscuro. Este sólido se lava con *n*-hexano (3 x 5 mL) y se seca a vacío. La caracterización del complejo se detalla a continuación:

[RuI{κ²(*N,N'*)-C₇H₁₂N₃}(η⁶-*p*-cimeno)] (2c)



Sólido rojo

Rendimiento: 35%

IR (KBr): $\nu = 444$ (m), 630 (d), 662 (m), 727 (m), 801 (f), 848 (m), 935 (d), 1025 (d), 1098 (f), 1198 (f), 1211 (m), 1293 (f), 1317 (m), 1351 (d), 1383 (d), 1450 (m), 1514 (f), 1555 (f), 1641 (m), 2825 (m), 2948 (m), 3412 (d) cm^{-1} .

RMN ^1H (C_6D_6): $\delta = 1.27$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 6H, CHMe_2 de *p*-cimeno), 1.50-1.53 (m, 2H, CH_2 de hpp), 2.05-2.12 (m, 5H, Me de *p*-cimeno y CH_2 de hpp), 2.45-2.47 (m, 2H, CH_2 de hpp), 2.89-2.97 (m, 3H, CHMe_2 de *p*-cimeno y CH_2 de hpp), 3.43-3.72 (m, 4H, CH_2 de hpp), 4.85 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.0$ Hz, 2H, CH de *p*-cimeno), 5.21 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.0$ Hz, 2H, CH de *p*-cimeno) ppm.

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6): 19.4 (s, Me de *p*-cimeno), 22.9 (s, CHMe_2 de *p*-cimeno), 23.5 (s, CH_2 de hpp), 31.9 (s, CHMe_2 de *p*-cimeno), 45.8 (s, CH_2 de hpp), 47.9 (s, CH_2 de hpp), 78.2 y 80.3 (s, CH de *p*-cimeno), 97.5 y 98.7 (s, C de *p*-cimeno), 167.4 (s, CN_3) ppm.

Espectrometría de Masas: $m/z = 502.0272$ [$\text{M}^+ + \text{H}$].

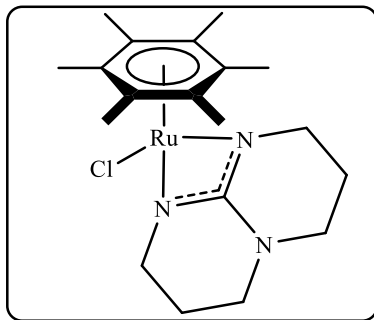
Análisis elemental (%): Análisis calculado para $\text{RuC}_{17}\text{H}_{26}\text{N}_3\text{I}$: C, 40.81; H, 5.24; N, 8.40. Encontrado: C, 40.94; H, 5.36; N, 8.45.

Síntesis y caracterización del complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^2(\text{N},\text{N}')\text{-C}_7\text{H}_{12}\text{N}_3\}(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)]$ (**2d**)

Sobre una disolución del complejo dímero $[\{\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\}_2]$ (**1d**) (0.150 g, 0.225 mmol) en 40 mL de THF, se añaden 4 equivalentes (0.9 mmol) de la guanidina cíclica 1,3,4,6,7,8-hexahidro-2*H*-pirimido[1,2-*a*]pirimidina (hpp). La disolución resultante se agita a temperatura ambiente durante 12 h. Durante ese tiempo el color de la solución pasa de rojo oscuro a naranja. Finalizado el tiempo de agitación, se evapora el THF para luego añadir tolueno (30 mL). Después se concentra la disolución hasta aproximadamente 10 mL y se filtra utilizando una cánula. El filtrado se evapora a sequedad obteniéndose un sólido anaranjado. Este sólido se lava con *n*-

hexano (3 x 5 mL) y se seca a vacío. La caracterización del complejo se detalla a continuación:

[RuCl{ $\kappa^2(N,N')$ -C₇H₁₂N₃}(η^6 -C₆Me₆)] (2d)



Sólido naranja

Rendimiento: 81%

IR (KBr): $\nu = 699$ (d), 731 (f), 800 (f), 878 (m), 899 (d), 1020 (f), 1061 (f), 1104 (f), 1117 (d), 1134 (d), 1156 (d), 1195 (f), 1258 (f), 1292 (f), 1318 (m), 1381 (m), 1508 (f), 1551 (f), 1645 (f), 2837 (m), 3399 (m) cm^{-1} .

RMN ¹H (C₆D₆): $\delta = 1.56$ -1.61 (m, 2H, CH₂ de hpp), 1.99-2.05 (s, 20H, Me de C₆Me₆ y CH₂ de hpp), 2.48-2.52 (m, 2H, CH₂ de hpp), 2.82-2.88 (m, 2H, CH₂ de hpp), 3.33-3.39 (m, 2H, CH₂ de hpp), 3.40-3.50 (m, 2 H, CH₂ de hpp) ppm.

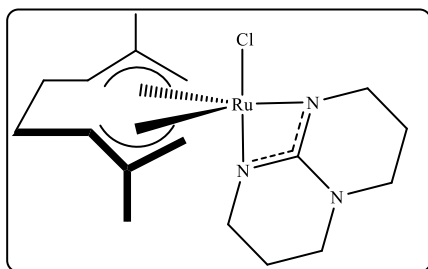
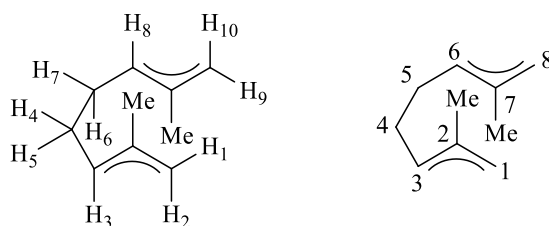
RMN ¹³C{¹H} (C₆D₆): $\delta = 15.9$ (s, Me de C₆Me₆), 23.3 (s, CH₂ de hpp), 44.3 (s, CH₂ de hpp), 46.8 (s, CH₂ de hpp), 88.1 (s, C de C₆Me₆), 167.3 (s, CN₃) ppm.

Espectrometría de Masas: $m/z = 438.1234$ [M⁺ + H]

Análisis elemental (%): Análisis calculado para RuC₁₉H₃₀N₃Cl: C, 52.22; H, 6.92; N, 9.62. Encontrado: C, 52.38; H, 6.99; N, 9.74.

Síntesis y caracterización del complejo [RuCl{ $\kappa^2(N,N')$ -C₇H₁₂N₃}($\eta^3:\eta^3$ -C₁₀H₁₆)] (2e)

Sobre una disolución del complejo dímero $[\{\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})(\eta^3:\eta^3\text{-C}_{10}\text{H}_{16})\}_2]$ (**1e**) (0.308 g, 0.50 mmol) en 30 mL de tolueno, se añaden 2 equivalentes (1 mmol) de la guanidina cíclica 1,3,4,6,7,8-hexahidro-2*H*-pirimido[1,2-*a*]pirimidina (hpp). La disolución resultante se agita a 0 °C durante 2 h. Durante ese tiempo el color de la disolución pasa de rosa a amarillo. Posteriormente, la disolución se concentra a vacío hasta aproximadamente 10 mL y se filtra utilizando una cánula. El filtrado se evapora a sequedad obteniéndose un sólido amarillo oscuro. Este sólido se lava con *n*-hexano (3 x 5 mL) y se seca a vacío. La caracterización del complejo se detalla a continuación. Para la asignación de las señales de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ correspondientes al fragmento 2,7-dimetilocta-2,6-dien-1,8-diilo se ha adoptado la siguiente notación:



Sólido amarillo

Rendimiento: 97%

IR (KBr): $\nu = 700$ (d), 739 (d), 801 (m), 844 (d), 932 (d), 1024 (m), 1067 (m), 1109 (d), 1134 (d), 1175 (d), 1203 (f), 1261 (m), 1295 (m), 1313 (d), 1379 (m), 1529 (m), 1570 (f), 1628 (m), 2362 (d), 2842 (f), 2881 (d), 2946 (m) cm^{-1} .

RMN ^1H (C_6D_6): $\delta = 1.16\text{-}1.21$ (m, 2H, CH_2 de hpp), $1.62\text{-}1.94$ (m, 2H, CH_2 de hpp), $1.81\text{-}1.91$ (m, 2H, CH_2 de hpp), 2.03 (s, 3H, Me de $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$), $2.25\text{-}2.61$ (m, 10H, H_2 , H_4 , H_5 , H_6 , H_7 y H_{10} de $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ y CH_2 de hpp), 2.69 (s, 3H, Me de $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$), 3.56 (m, 1H, CH_2 de hpp), 3.76 (m, 1H, CH_2 de hpp), 4.37 , 4.40 , 4.57 y 4.70 (s, 1H cada uno, H_1 , H_3 , H_8 y H_9 de $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$) ppm.

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6): $\delta = 18.7$ y 18.9 (s, Me), 23.2 y 23.4 (s, CH_2 de hpp), 31.2 y 34.1 (s, C_4 y C_5), 37.8 , 43.4 , 45.4 y 46.1 (s, CH_2 de hpp), 71.2 y 81.1 (s, C_1 y C_8), 83.6 y 93.3 (s, C_3 y C_6), 108.7 y 117.3 (s, C_2 y C_7), 160.6 (s, CN_3) ppm.

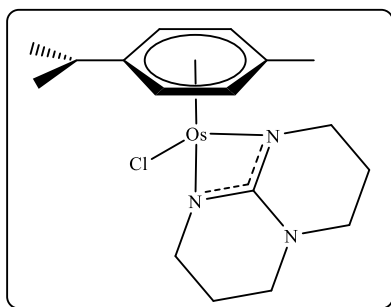
Espectrometría de Masas: $m/z = 376.1322$ [$\text{M}^+ - \text{Cl}$].

Análisis elemental (%): Análisis calculado para $\text{RuC}_{17}\text{H}_{28}\text{N}_3\text{Cl}$: C, 49.69; H, 6.87; N, 10.23. Encontrado: C, 49.74; H, 6.96; N, 10.15.

Síntesis y caracterización del complejo $[\text{OsCl}\{\kappa^2(\text{N},\text{N}')\text{-C}_7\text{H}_{12}\text{N}_3\}(\eta^6\text{-p-cimeno})]$ (2f)

Sobre una disolución del complejo dímero $[\{\text{OsCl}(\mu\text{-Cl})(\eta^6\text{-p-cimeno})\}_2]$ (1f) (0.237 g, 0.30 mmol) en 30 mL de tolueno, se añaden 4 equivalentes (1.2 mmol) de la guanidina cíclica 1,3,4,6,7,8-hexahidro-2H-pirimido[1,2-a]pirimidina (hpp). La disolución resultante se agita a temperatura ambiente durante 2 h. Durante ese tiempo el color de la disolución pasa de naranja a amarillo. Posteriormente, la disolución se concentra a vacío hasta aproximadamente 10 mL y se filtra utilizando una cánula. El filtrado se evapora a sequedad obteniéndose un sólido amarillo. Este sólido se lava con *n*-hexano (2 x 5 mL) y se seca a vacío. La caracterización del complejo se detalla a continuación:

$[\text{OsCl}\{\kappa^2(\text{N},\text{N}')\text{-C}_7\text{H}_{12}\text{N}_3\}(\eta^6\text{-p-cimeno})]$ (2f)



Sólido amarillo

Rendimiento: 70%

IR (KBr): $\nu = 427$ (d), 459 (m), 732 (f), 806 (f), 900 (d), 994 (d), 1019 (f), 1065 (f), 1101 (f), 1141 (d), 1212 (f), 1257 (f), 1317 (f), 1335 (m), 1383 (m), 1433 (d), 1455 (f), 1526 (f), 1631 (m), 2837 (m), 2958 (d), 3052 (d), 3390 (d) cm^{-1} .

RMN ^1H (C_6D_6): $\delta = 1.32$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.9$ Hz, 6H, CHMe_2 de *p*-cimeno), 1.57-1.60 (m, 2H, CH_2 de hpp), 2.06-2.09 (m, 2H, CH_2 de hpp), 2.21 (s, 3H, Me de *p*-cimeno), 2.50-2.52 (m, 2H, CH_2 de hpp), 2.74-2.85 (m, 3H, CHMe_2 de *p*-cimeno y CH_2 de hpp), 3.50-3.65 (m, 4H, CH_2 de hpp), 5.33 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.4$ Hz, 2H, CH de *p*-cimeno), 5.65 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.4$ Hz, 2H, CH de *p*-cimeno) ppm.

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6): $\delta = 19.9$ (s, Me de *p*-cimeno), 23.3 (s, CHMe_2 de *p*-cimeno), 23.6 (s, CH_2 de hpp), 32.7 (s, CHMe_2 de *p*-cimeno), 44.4 (s, CH_2 de hpp), 46.1 (s, CH_2 de hpp), 71.7 y 68.1 (s, CH de *p*-cimeno), 87.8 y 84.8 (s, C de *p*-cimeno), 171.8 (s, CN_3) ppm.

Espectrometría de Masas: $m/z = 464.1725$ [$\text{M}^+ - \text{Cl}$].

Análisis elemental (%): Análisis calculado para $\text{OsC}_{17}\text{H}_{26}\text{N}_3\text{Cl}$: C, 40.99; H, 5.26; N, 8.44. Encontrado: C, 40.74; H, 5.52; N, 8.49.

III.4. Procedimiento general para la isomerización del 1-octen-3-ol empleando los complejos de rutenio(II), rutenio(IV) y osmio(II) 2a-f

En un tubo sellado se introdujeron, bajo atmósfera inerte, el complejo de rutenio u osmio **2a-f** correspondiente (1 mol% en Ru/Os), THF (20 mL) y el 1-octen-3-ol (4

mmol). La mezcla de reacción se calentó en baño de aceite a 80 °C y durante el transcurso de la reacción se tomaron alícuotas del medio de reacción (aprox. 20 µL) a diferentes intervalos de tiempo. Las alícuotas se diluyeron con THF y se analizaron por cromatografía de gases. La identidad de la 3-octanona resultante se confirmó por comparación de su tiempo de retención con el de una muestra comercial de la misma.

III.5. Procedimiento general para la isomerización alcoholes alílicos empleando $[\text{RuCl}\{\kappa^2(\text{N},\text{N}')\text{-C}_7\text{H}_{12}\text{N}_3\}(\eta^3:\eta^3\text{-C}_{10}\text{H}_{16})]$ (**2e**)

En un tubo sellado se introdujeron, bajo atmósfera inerte, el complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^2(\text{N},\text{N}')\text{-C}_7\text{H}_{12}\text{N}_3\}(\eta^3:\eta^3\text{-C}_{10}\text{H}_{16})]$ (**2e**) (1 mol% en Ru), THF o agua (8 mL) y el alcohol alílico correspondiente (4 mmol). La mezcla de reacción se calentó en baño de aceite a 80 °C y durante el transcurso de la reacción se tomaron alícuotas del medio de reacción (aprox. 20 µL) a diferentes intervalos de tiempo. Las alícuotas se diluyeron con THF y se analizaron por cromatografía de gases. La identidad del compuesto carbonílico resultante se confirmó por comparación de su tiempo de retención con el de una muestra comercial del mismo.

III.6. Procedimiento general para la isomerización de estragol en anetol empleando los complejos de rutenio(II), rutenio(IV) y osmio(II) **2a-f**

En un tubo sellado se introdujeron, bajo atmósfera inerte, el complejo de rutenio u osmio **2a-f** correspondiente (1 mol% en Ru), 0.5 mL de disolvente (THF, H₂O, MeOH o EtOH) y estragol (2 mmol). La mezcla de reacción se calentó en baño de aceite a 80 °C y durante el transcurso de la reacción se tomaron alícuotas del medio de reacción

(aprox. 20 μ L) a diferentes intervalos de tiempo. Las alícuotas fueron diluidas con el respectivo disolvente y se analizaron por cromatografía de gases. La identidad del *cis*-anetol y *trans*-anetol formado se confirmó por comparación de sus tiempos de retención con los de muestras comerciales de los mismos.

IV. CONCLUSIONES

De los resultados descritos en la presente *Memoria* pueden extraerse las siguientes conclusiones:

- (i) La reacción de los precursores diméricos **1a-f** con la guanidina cíclica comercial 1,3,4,6,7,8-hexahidro-2*H*-pirimido[1,2-*a*]pirimidina (hpp) ha permitido sintetizar diferentes complejos guanidinato mononucleares de Ru(II), Ru(IV) y Os(II) **2a-f**.
- (ii) Todos los complejos sintetizados han mostrado ser catalizadores activos en la reacción de isomerización redox del 1-octen-3-ol en 3-octanona. Los ensayos, llevados a cabo en ausencia de cualquier tipo de aditivo, han permitido identificar al derivado de Ru(IV) [RuCl{ $\kappa^2(N,N')$ -C₇H₁₂N₃}($\eta^3:\eta^3$ -C₁₀H₁₆)] (**2e**) como el más activo de entre todos los preparados.
- (iii) Los estudios llevados empleando el complejo [RuCl{ $\kappa^2(N,N')$ -C₇H₁₂N₃}($\eta^3:\eta^3$ -C₁₀H₁₆)] (**2e**) han puesto de manifiesto la capacidad del mismo para catalizar la isomerización de diferentes alcoholes alílicos en medio orgánico y acuoso. Además, llevando a cabo las reacciones catalíticas con cargas de metal superiores a 1 mol% en agua, ha sido posible isomerizar alcoholes alílicos di- y trisustituidos con rendimientos buenos o moderados.

- (iv) Finalmente, todos los complejos sintetizados en la presente *Memoria* han mostrado ser también catalizadores activos y estereoselectivos en la reacción de isomerización del estragol para formar *trans*-anetol. Los ensayos, llevados a cabo en MeOH a 80 °C, con cargas de catalizador de 1 mol%, y en ausencia de cualquier aditivo, han permitido identificar nuevamente al complejo $[\text{RuCl}\{\kappa^2(\text{N},\text{N}')\text{-C}_7\text{H}_{12}\text{N}_3\}(\eta^3:\eta^3\text{-C}_{10}\text{H}_{16})]$ (**2e**) como el más activo y selectivo de entre todos los preparados.

V. BIBLIOGRAFÍA

- [1] *Metal-Catalysis in Industrial Organic Processes*, G. P. Chiusoli, P. M. Maitlis (Eds.), RSC Publishing, **2008**.
- [2] *Ruthenium in Organic Synthesis*, S. I. Murahashi (Ed.), Wiley-VCH, **2004**.
- [3] T. J. Donohoe, T. J. C. O' Riordan, C. P. Rosa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1014.
- [4] Véanse, por ejemplo: (a) B. M. Trost, *Science* **1991**, *254*, 1471; (b) B. M. Trost, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 259; (c) B. M. Trost, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 695; (d) R. A. Sheldon, *Green Chem.* **2007**, *9*, 1273; (e) R. A. Sheldon, *Chem. Commun.* **2008**, *9*, 3352.
- [5] Para revisiones bibliográficas cubriendo la isomerización catalítica de alcoholes alílicos véanse, por ejemplo: (a) R. C. van der Drift, E. Bouwman, E. Drent, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *650*, 1; (b) V. Cadierno, P. Crochet, J. Gimeno, *Synlett.* **2008**, 1105; (c) J. García-Álvarez, S. E. García-Garrido, P. Crochet, V. Cadierno, *Curr. Top. Catal.* **2012**, *10*, 35.
- [6] Véanse, por ejemplo: (a) M. A. Fernández-Zumel, B. Lastra-Barreira, M. Scheele, J. Díez, P. Crochet, J. Gimeno, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 7780; (b) P. N. Liu, K. D. Ju, C. P. Lau, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 275; (c) J. García-Álvarez, J. Gimeno, F. J. Suárez, *Organometallics* **2011**, *30*, 2893; (d) E. Putignano, G. Bossi, P. Rigo, W. Baratta, *Organometallics* **2012**, *31*, 1133; (e) R. Wu, M. G. Beauchamps, J. M. Laquidara, J. R. Sowa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2106; (f) V. Bizet, X. Pannecoucke, J.-L. Renaud, D. Cahard, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6467; (g) L. Menéndez-Rodríguez, P. Crochet, V. Cadierno, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2013**, *366*, 390.

- [7] (a) D. H. Leung, R. G. Bergman, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2746; (b) N. Ahlsten, H. Lundberg, B. Martín-Matute, *Green Chem.* **2010**, *12*, 1628; (c) E. G. Corkum, S. Kalapugama, M. J. Hass, S. H. Bergens, *RSC Adv.* **2012**, *2*, 3473; (d) S. Sahoo, H. Lundberg, M. Eden, N. Ahlsten, W. Wan, X. Zou, B. Martín-Matute, *ChemCatChem* **2012**, *4*, 243.
- [8] (a) L. Mantilli, C. Mazet, *Chimia* **2009**, *63*, 35; (b) L. Mantilli, C. Mazet, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 445; (c) L. Mantilli, D. Gerard, S. Torche, C. Besnard, C. Mazet, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 12736; (e) A. Quintard, A. Alexakis, C. Mazet, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2354; (f) J. -Q. Li, B. Peters, P. G. Andersson, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 11143.
- [9] P. X. Wang, T. Jiang, D. W. Berberich, *PCT Int. Pat. Appl.* WO2010/118271 (Mallinckdrodt Inc. USA).
- [10] V. Cadierno, S. E. García-Garrido, J. Gimeno, A. Varela-Álvarez, J. A. Sordo, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1360.
- [11] (a) D. J. Berrisford, C. Bolm, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1059; (b) K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2024; (c) A. Zaitsev, H. Adolfsson, *Synthesis* **2006**, 1725; (d) A. Français, O. Bedel, A. Haudrechy, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 2495; (e) M. A. Esteruelas, C. García-Yebra E. Oñate, *Organometallics* **2008**, *27*, 3240; (f) M. L. Buil, V. Cadierno, M. A. Esteruelas, J. Gimeno, J. Herrero, S. Izquierdo, E. Oñate, *Organometallics* **2012**, *31*, 6861.
- [12] M. Esteruelas, M. Batuecas, C. García-Yebra, E. Oñate, *Organometallics* **2010**, *29*, 2166.

- [13] R. H. Crabtree, E. Peris, en *Química Organometálica de los Metales de Transición*, Publicaciones de la Universitat Jaume I, Castellón de la Plana, **1997**, pp. 277-279.
- [14] B. M. Trost, R. J. Kulawiec, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2027.
- [15] A. Varela-Álvarez, J. A. Sordo, E. Piedra, N. Nebra, V. Cadierno, J. Gimeno, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 10583.
- [16] (a) V. Cadierno, S. E. García-Garrido, J. Gimeno, *Chem. Commun.* **2004**, 2132; (b) L. Bellarosa, J. Díez, J. Gimeno, A. Lledós, F. J. Suárez, G. Ujaque, C. Vicent, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 7749; (c) J. Díez, J. Gimeno, A. Lledós, F. J. Suárez, C. Vicent, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 2087.
- [17] (a) B. Lastra-Barreira, J. Francos, P. Crochet, V. Cadierno, *Green Chem.* **2011**, *13*, 307; (b) M. Hassam, A. Taher, G. E. Arnott, I. R. Green, W. A. L. van Otterlo, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 5462.
- [18] Véanse, por ejemplo: (a) K. Bauer, D. Garbe, H. Surburg, en *Common Fragrance and Flavours Materials*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**; (b) G. Reineccius, en *Flavor Chemistry and Technology*, CRS Press, Boca Raton, **2006**; (c) I. A. Khan, E. A. Abourashed, en *Leung's Encyclopedia of Common Natural Ingredients Used in Food, Drugs and Cosmetics*, John Wiley & Sons, Hoboken, **2010**.
- [19] Información sobre el consumo y producción de anetol se puede encontrar en el documento "Test Plan for Anethole": <http://naturalingredient.org/wp/wp-content/uploads/c14022.pdf>.

- [20] (a) A. P. Wagner, *Manuf. Chemist.* **1952**, 23, 56; (b) H. Pines, W. M. Stalick, *Base-Catalyzed Reactions of Hydrocarbons and Related Compounds*, Academic Press Inc., **1977**.
- [21] (a) F. Caujolle, D. Meynier, *Acad. Sci.* **1958**, 246, 1465; (b) J. M. Taylor, P. M. Jenner, W. I. Jones, *Toxicol. Appl. Pharmacol.* **1964**, 6, 378; (c) J. R. Boissier, P. Simon, B. Le Bourhis, *Therapie*, **1967**, 22, 309.
- [22] Especificaciones de la Joint FAO/WHO Expert Committee in Food Additives (JECFA) disponibles en la web <http://www.fao.org/ag/agn/jecfa-flav>.
- [23] C. B. Davies, *U.S. Pat. Appl.*, US4902850, **1990**.
- [24] Ver, por ejemplo: V. K. Srivastava, H. C. Bajaj, R. V. Jasra, *Catal. Commun.* **2003**, 4, 543.
- [25] (a) M. Ariwasa, Y. Terada, M. Nakagawa, A. Nishida, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 4732; (b) G. R. A. Adair, K. K. Kapoor, A. L. B. Scolan, J. M. J. Williams, *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 8943; (c) G. Erdogan, D. B. Grojahn, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 10354.
- [26] H. S. Lee, G. Y. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2005**, 26, 461.
- [27] (a) N. Nishiwaki, R. Kamimura, K. Shono, T. Kawakami, K. Nakayama, K. Nishino, T. Nakayama, K. Takahashi, A. Nakamura, T. Hosokawa, *Tetrahedron Lett.* **2010**, 51, 3590; (b) D. Gauthier, A. T. Lindhardt, E. P. K. Olsen, J. Overgaard, T. Skydstrup, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 7998.
- [28] S. K. Sharma, V. K. Srivastava, P. H. Pandya, R. V. Jasra, *Catal. Commun.* **2005**, 6, 205.

- [29] Revisión bibliográfica sobre la síntesis de guanidinas: C. Alonso-Moreno, A. Antiñolo, F. Carrillo-Hermosilla, A. Otero, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 3406.
- [30] (a) P. J. Bailey, S. Pace, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *214*, 91; (b) W. E. Piers, D. J. H. Emslie, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *233-234*, 131; (c) F. T. Edelman, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7657; (d) F. T. Edelman, *Adv. Organomet. Chem.* **2013**, *61*, 55.
- [31] A. Trifonov, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1327.
- [32] J. L. Bear, Y. Li, B. Han, K. M. Kadish, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1395.
- [33] G. Chandra, A. D. Jenkins, M. F. Lappert, R. C. Srivastava, *J. Chem. Soc. A.* **1970**, 2550.
- [34] P. J. Bailey, L. A. Mitchell, S. Parsons, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 2839.
- [35] (a) F. T. Edelman, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2253; (b) C. Jones, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1273; (c) S. Collins, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 118.
- [36] (a) R. García-Álvarez, F. J. Suárez, J. Díez, P. Crochet, V. Cadierno, A. Antiñolo, R. Fernández-Galán, F. Carrillo-Hermosilla, *Organometallics* **2012**, *31*, 8301; (b) L. Menéndez-Rodríguez, E. Tomás-Mendivil, J. Francos, P. Crochet, V. Cadierno, A. Antiñolo, R. Fernández-Galán, F. Carrillo-Hermosilla, *Organometallics* **2015**, *34*, 2796; (c) J. Francos, P. J. González-Liste, L. Menéndez-Rodríguez, P. Crochet, V. Cadierno, J. Borge, A. Antiñolo, R. Fernández-Galán, F. Carrillo-Hermosilla, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 393.
- [37] (a) M. A. Bennett, A. K. Smith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 233; (b) M. A. Bennett, T. -N. Huang, T. W. Matheson, A. K. Smith, *Inorg. Synth.* **1982**, *21*,

-
- 74; (c) J. W. Hull, W. L. Gladfelter, *Organometallics* **1984**, *3*, 605; (d) A. Neels, H. Stoeckli-Evans, L. Plasseraud, E. García-Fidalgo, G. Süss-Fink, *Acta Crystallogr. C.* **1999**, *55*, 2030; (e) G. Süss-Fink, E. García-Fidalgo, A. Neels, H. Stoeckli-Evans, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *602*, 188.
- [38] (a) L. Porri, M. C. Gallazzi, A. Colombo, G. Allegra, *Tetrahedron Lett.* **1965**, *6*, 4187; (b) A. Salzer, A. Bauer, S. Geysler, F. Podewils, *Inorg. Synth.* **2004**, *34*, 59.
- [39] R. Castarlenas, M. A. Esteruelas, E. Oñate, *Organometallics* **2005**, *24*, 4343.

VI. APÉNDICE

Tabla A1. Datos cristalográficos para el complejo [OsCl{ $\kappa^2(N,N')$ -C₇H₁₂N₃}(η^6 -*p*-cimeno)] (**2f**)

Fórmula	Os ₂ C ₃₄ H ₅₂ N ₆ Cl ₂
Peso molecular (g/mol)	996.11
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /c
a (Å)	18.871(5)
b (Å)	19.387(5)
c (Å)	10.110(5)
α (°)	90.000(5)
β (°)	92.089(5)
γ (°)	90.000(5)
Volumen (Å ³)	3696(2)
Z	4
Densidad calculada (g/cm ³)	1.790
Coefficiente de absorción, μ (mm ⁻¹)	14.350
F (000)	1936
Dimensiones del cristal (mm)	0.07 x 0.08 x 0.24
Aparato utilizado	Xcalibur Nova
Radiación (Å)	1.54180 (CuK α)
Temperatura (K)	293(2)
Intervalo de toma de datos, θ (°)	3.27-69.65
Reflexiones medidas/independientes	32908/6903
R [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.1084, wR2 = 0.3281
R (todos los datos)	R1 = 0.1199, wR2 = 0.3341