

# UNIVERSIDAD DE OVIEDO

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA E INORGÁNICA

FACULTAD DE QUÍMICA

*TRABAJO FIN DE MÁSTER*

## **REACCIONES DE ISOMERIZACIÓN DE ALCOHOLES ALÍLICOS CATALIZADAS POR COMPLEJOS ARENO-RUTENIO(II) EN FASE HOMOGÉNEA Y SOPORTADOS EN SÓLIDOS INORGÁNICOS**

**LUCÍA MENÉNDEZ RODRÍGUEZ**

**2012**

## **Máster Universitario en Química y Desarrollo Sostenible**

*Trabajo Fin de Máster*

*Curso 2011-2012*

Dña. Lucía Menéndez Rodríguez, Licenciada en Química, ha realizado la Memoria titulada **“REACCIONES DE ISOMERIZACIÓN DE ALCOHOLES ALÍLICOS CATALIZADAS POR COMPLEJOS ARENO-RUTENIO(II) EN FASE HOMOGÉNEA Y SOPORTADOS EN SÓLIDOS INORGÁNICOS”** bajo la dirección de la Dra. Pascale Crochet, Profesora Titular de Química Inorgánica del Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Oviedo.

La directora certifica 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 2011-2012.

Oviedo, Julio 2012

Fdo.: Lucía Menéndez Rodríguez

Fdo.: Dr. Ricardo Llavona Guerra

*Tutor*

Fdo.: Dra. Pascale Crochet

*Directora*

<b>I.-INTRODUCCIÓN</b>	1
<b>II.-DISCUSIÓN DE RESULTADOS</b>	11
<b>II.1.-Síntesis del ligando iónico PTA-Me (1).</b>	11
<b>II.2.-Síntesis de los complejos areno-rutenio(II) [RuCl<sub>2</sub>(η<sup>6</sup>-areno)(PTA-Me)] (areno = C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (5a), <i>p</i>-cimeno (5b), 1,3,5-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>3</sub> (5c), C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub> (5d)).</b>	14
<b>II.3.-Actividad catalítica de los complejos [RuCl<sub>2</sub>(η<sup>6</sup>-areno)(PTA-Me)] (5a-d) en procesos de isomerización de alcoholes alílicos.</b>	15
<b>II.4.-Soporte del catalizador [RuCl<sub>2</sub>(η<sup>6</sup>-areno)(PTA-Me)] (5a) en Montmorillonita K-10.</b>	30
<b>III.-CONCLUSIONES</b>	41
<b>IV.-PARTE EXPERIMENTAL</b>	43
<b>IV.1.-Condiciones generales.</b>	43
<b>IV.2.-Técnicas empleadas en la caracterización de los compuestos.</b>	43
<b>IV.3.-Preparación de los compuestos de partida.</b>	46
<b>IV.3.1-Síntesis del ligando PTA-Me (1).</b>	
<b>IV.3.2-Síntesis y caracterización de los complejos areno-rutenio(II) [RuCl<sub>2</sub>(η<sup>6</sup>-areno)(PTA-Me)] (5a-d).</b>	47
<b>IV.4.- Procedimiento general para la isomerización de alcoholes alílicos empleando catalizadores homogéneos.</b>	50
<b>IV.5.- Procedimiento general para la preparación de los complejos soportados en la arcilla Montmorillonita K-10.</b>	51
<b>IV.6.-Procedimiento general para la isomerización de alcoholes alílicos empleando catalizadores heterogéneos.</b>	51
<b>IV.7.-Reciclaje del catalizador K-10-5a-2.5 en la isomerización de alcoholes alílicos.</b>	51

<b>IV.8.-Métodos cromatográficos empleados para el seguimiento de las reacciones catalíticas.</b>	52
<b>V.-REFERENCIAS Y NOTAS</b>	55

## LISTA DE ABREVIATURAS

BINAP	2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-binaphthyl
Bn	bencilo
CG	cromatografía de gases
COD	1,5-ciclooctadieno
equiv.	equivalente
FAB	fast atom bombardement
FID	detector de ionización de llama
ICP-masas	espectroscopía de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo
i.e.	id est, es decir
IR	infrarrojo
$\nu$	número de onda
L	ligando
M	molar
Me	metilo
<i>p</i> -cimeno	1-isopropil-4-metilbenceno
Ph	fenilo
PTA	1,3,5-triaza-7-fosfatriciclo[3.3.1.1]decano
Rdto	rendimiento
RMN	resonancia magnética nuclear
s	singulete
d	doblete
m	multiplete
ppm	partes por millón
Hz	hertzios
DEPT	distorsionless enhancement by polarization transfer
$\delta$	desplazamiento químico
<i>J</i>	constante de acoplamiento
sulfos	$\kappa^3$ - <i>P,P,P</i> -(PPh <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CCH <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )SO <sub>3</sub>
T	temperatura
t.a.	temperatura ambiente

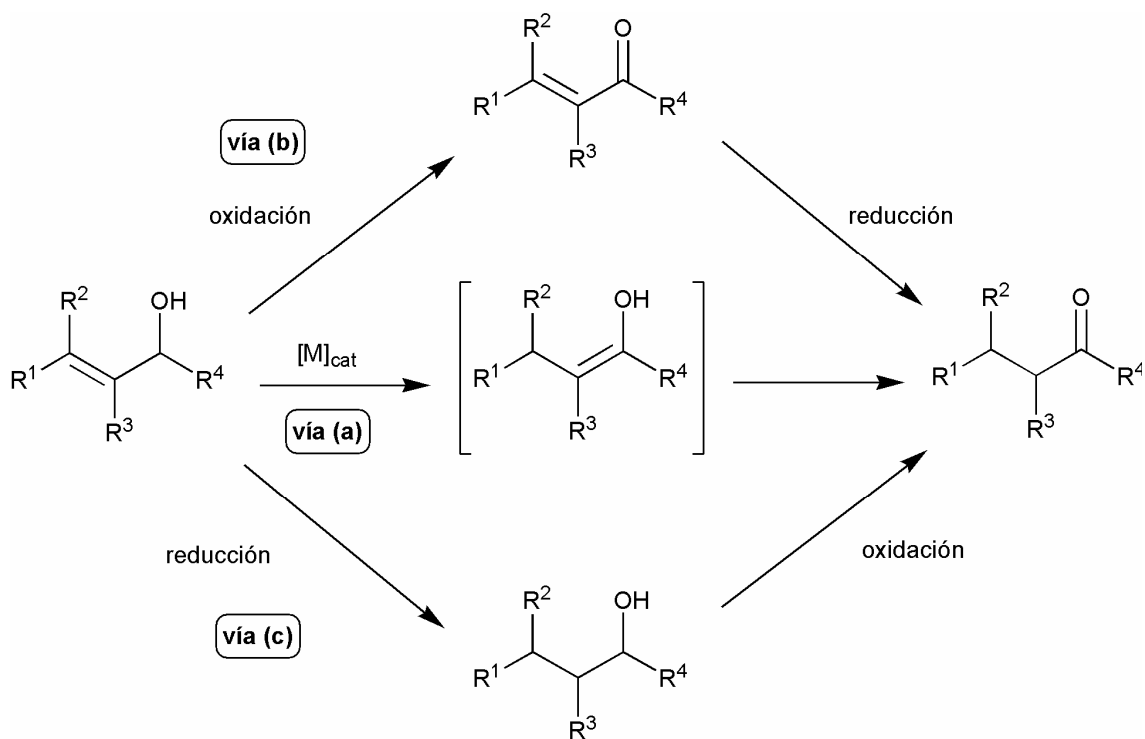
$t_R$	tiempo de retención
TIPS	triisopropilsilil
TBS	<i>tert</i> -butildimetilsilil
THF	tetrahidrofurano
TOF	frecuencia de repetición de ciclo
vs	versus

## I.-INTRODUCCIÓN

Una de las mayores preocupaciones actuales en el campo de la Química consiste en reducir el impacto medioambiental de los procesos químicos. Se han definido diferentes líneas de actuación para alcanzar este objetivo, y éstas se encuentran resumidas en los llamados “12 Principios de la Química Verde”.<sup>1</sup> Los esfuerzos se centran esencialmente en desarrollar metodologías que permitan un aprovechamiento eficaz de las materias primas y de la energía. Por lo tanto, es de vital importancia poner a punto métodos sintéticos altamente quimio-, regio- y estéreo-selectivos, que generen de forma exclusiva la molécula deseada. Además, también es necesario maximizar la economía atómica de los procesos,<sup>2</sup> es decir, conseguir que todos los átomos de los sustratos iniciales se incorporen al producto final deseado, sin generar ningún tipo de residuo.

En este sentido, los procesos de isomerización representan un claro ejemplo de transformaciones que transcurren con total economía atómica. En los últimos años, nuestro grupo de investigación ha dedicado muchos esfuerzos en el desarrollo de metodologías catalíticas eficaces y sencillas para promover diferentes tipos de isomerizaciones, tales como la cicloisomerización de eninos para generar furanos, los reordenamientos Meyer-Schuster o Rupe de alcoholes propargílicos para generar enales y enonas, o la isomerización redox de alcoholes alílicos en compuestos carbonílicos.<sup>3</sup> La isomerización redox de un alcohol alílico consiste, formalmente, en la reducción de su doble enlace carbono-carbono y la oxidación de la función alcohol en cetona o aldehído.<sup>3a,4,5</sup> El proceso se basa en 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 correspondiente (ver **Esquema 1**; vía a).

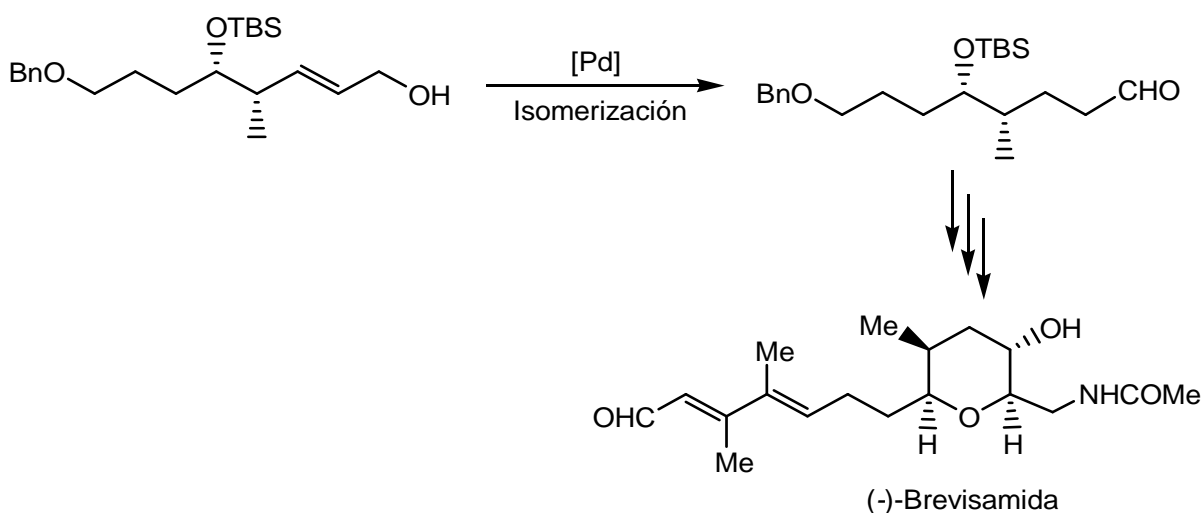


**Esquema 1.** Diferentes rutas para transformar alcoholes alílicos en compuestos carbonílicos.

Esta síntesis directa de cetonas y aldehídos, en una sola etapa a partir de alcoholes alílicos, es claramente más atractiva que las metodologías tradicionales, no catalizadas, que requieren dos pasos de reacción independientes: la oxidación del grupo OH, y la posterior reducción del doble enlace C=C o viceversa (vías b y c en el **Esquema 1**).<sup>3a,4</sup> El proceso de isomerización redox puede ser promovido por una gran variedad de complejos de metales de transición, entre los cuales destacan por su alta eficiencia los derivados de rutenio,<sup>3a,4,6</sup> rodio,<sup>4,7</sup> hierro,<sup>4,8</sup> y más recientemente los de iridio.<sup>4,9</sup>



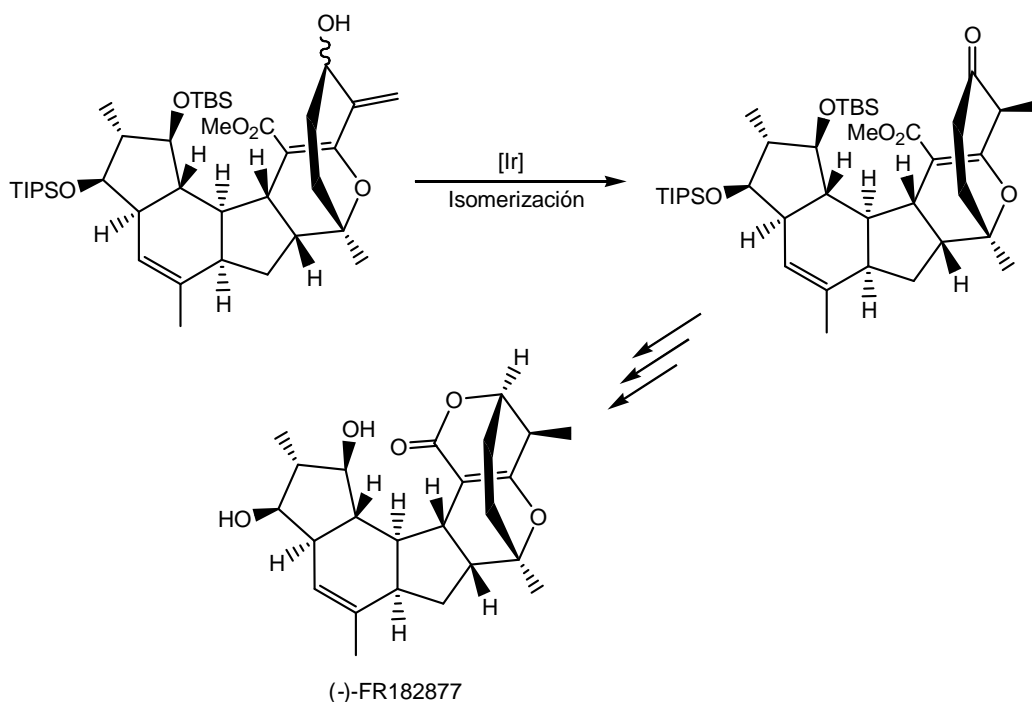
Esta transformación ha sido ampliamente estudiada desde el punto de vista académico, dedicándose importantes esfuerzos a la búsqueda de sistemas catalíticos altamente activos y a establecer sus mecanismos de acción.<sup>10</sup> El conocimiento acumulado a lo largo de los últimos años ha permitido que esta reacción de isomerización, inicialmente limitada a sustratos sencillos, pueda aplicarse ahora a alcoholes alílicos de estructura cada vez más elaborada, ofreciendo así una nueva vía de acceso a productos de alto valor añadido.<sup>9g,11</sup> En este contexto, el grupo de investigación de Sabitha y colaboradores ha diseñado muy recientemente una nueva metodología sintética del alcaloide brevisamida, que involucra una etapa de isomerización de un alcohol alílico en el correspondiente aldehído promovida por un precursor de paladio (ver **Esquema 2**).<sup>12</sup>



**Esquema 2.** Síntesis de la (-)-brevisamida basada en la isomerización de un alcohol alílico.

Por su parte, Nakada y colaboradores han conseguido llevar a cabo la síntesis total del (-)-FR182877, un derivado que presenta una actividad antitumoral

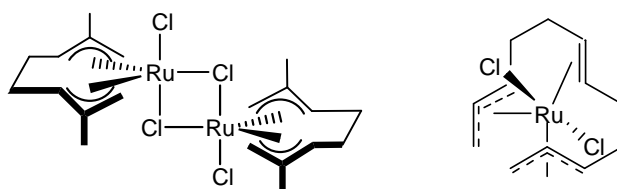
prometedora, basándose en la isomerización de un alcohol alílico pentacíclico (**Esquema 3**).<sup>13</sup> Cabe destacar que en este proceso de migración, que está catalizado por el complejo de iridio  $[\{\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\eta^4\text{-COD})\}_2]$ , el nuevo centro estereogénico creado se genera de forma totalmente enantioselectiva.



**Esquema 3.** Síntesis del (-)-FR182877 basada en la isomerización de un alcohol alílico.

Se han dedicado también grandes esfuerzos al diseño de catalizadores reciclables capaces de promover esta transformación catalítica de forma eficiente. En este contexto, se han desarrollado una gran variedad de complejos hidrosolubles activos en medios bifásicos.<sup>4e,f,14</sup> Además de la clara ventaja medioambiental y económica que puede representar la utilización de agua como disolvente,<sup>15</sup> la insolubilidad de la cetona o el aldehído generado en el medio acuoso permite su fácil separación al final del proceso, y la reutilización de la especie metálica catalíticamente activa en varios ciclos consecutivos. En estas condiciones experimentales, los mejores resultados han sido

obtenidos con dos derivados bis-alilo de rutenio(IV), la especie mononuclear  $[\text{RuCl}_2(\eta^3:\eta^2:\eta^3\text{-C}_{12}\text{H}_{18})]$  ( $\text{C}_{12}\text{H}_{18}$  = dodeca-2,6,10-trien-1,12-diilo) y el dímero  $[\{\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})(\eta^3:\eta^3\text{-C}_{10}\text{H}_{16})\}_2]$  ( $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$  = 2,7-dimetilocta-2,6-dien-1,8-diilo) (ver **Figura 1**), que presentan actividades catalíticas extremadamente elevadas en agua, alcanzando valores de frecuencia de repetición de ciclo (TOF) de hasta  $62500 \text{ h}^{-1}$ .<sup>10d,16</sup> Sin embargo, estos catalizadores resultan difícilmente reciclables debido a su baja solubilidad en agua.

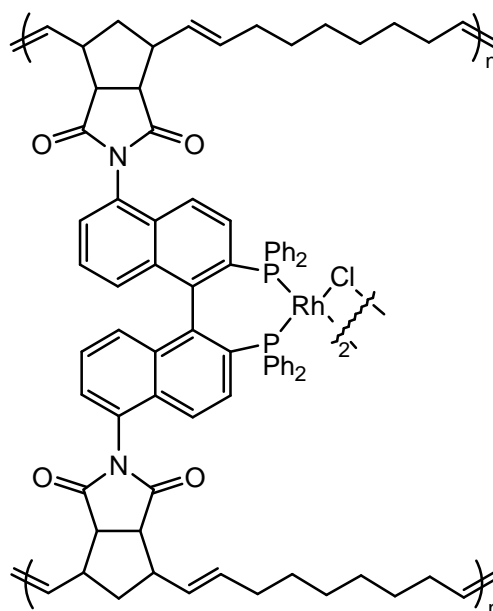


**Figura 1.** Estructura de los derivados  $[\{\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})(\eta^3:\eta^3\text{-C}_{10}\text{H}_{16})\}_2]$  y  $[\text{RuCl}_2(\eta^3:\eta^2:\eta^3\text{-C}_{12}\text{H}_{18})]$ .

Mejores resultados, en cuanto a reciclaje, se han observado con los complejos hidrosolubles areno-rutenio(II) de fórmula general  $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimen})\{\text{PPh}_3\}_n(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_3)_n][\text{SbF}_6]_n$  ( $n = 1, 2$  ó  $3$ ), siendo posible en estos casos reutilizar la especie activa en hasta diez ciclos consecutivos sin pérdida notable de su actividad catalítica.<sup>17</sup> No obstante, estos catalizadores areno-rutenio(II) no son tan eficientes como los derivados bis-alilo de rutenio(IV) comentados previamente, ya que requieren de mayores cargas de metal para obtener actividades catalíticas comparables.

Otra estrategia general para reciclar catalizadores metálicos consiste en anclarlos a un soporte sólido insoluble.<sup>18</sup> No obstante, cabe señalar que, hasta la fecha, son todavía muy escasos los catalizadores heterogéneos empleados en la isomerización redox de alcoholes alílicos. En este contexto, recientemente, el grupo de investigación de Majoral y colaboradores ha diseñado diferentes dendrímeros fosforados de primera,

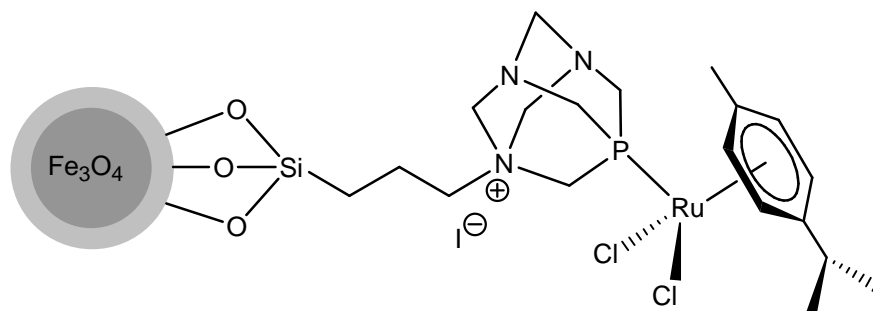
segunda y tercera generación que contienen los fragmentos organometálicos  $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})]$  y  $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-COD})]$ .<sup>19</sup> Estos sistemas son capaces de promover los procesos de isomerización de alcoholes alílicos y son reciclables, aunque las actividades catalíticas observadas son relativamente bajas, especialmente para los derivados de rodio. Un sistema mucho más activo se ha obtenido con un complejo de rodio-BINAP anclado a un polímero (ver **Figura 2**).<sup>20</sup> En este caso, se consiguen muy buenas conversiones en las cetonas correspondientes con cantidades extremadamente pequeñas de catalizador (relación sustrato/Rh de hasta 40000/1), aunque son necesarios tiempos de reacción largos (aproximadamente 48 horas). A pesar de los buenos resultados catalíticos, este sistema resulta poco atractivo para una aplicación práctica debido a la complejidad de su síntesis. Cabe destacar también que no se ha evaluado la posibilidad de reciclar dicho sistema catalítico.



**Figura 2.** Estructura del complejo rodio-BINAP anclado en un polímero.

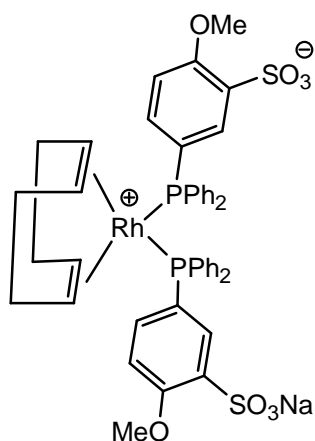
Por otra parte, se han desarrollado también una serie de catalizadores heterogéneos por impregnación de PdCl<sub>2</sub> en diferentes polímeros (poliestireno o polidivinilbenceno funcionalizados con grupos amino- o imino-ditiol) o en sólidos inorgánicos (TiO<sub>2</sub>).<sup>21</sup> Estos sistemas son totalmente inactivos en ausencia de hidrógeno gas. En cambio, en presencia de H<sub>2</sub>, son capaces de promover la isomerización de alcoholes alílicos. No obstante, además de la isomerización tienen lugar también procesos secundarios en competencia de hidrogenación e hidrogenólisis de los sustratos, lo que conduce a la formación de alcoholes y alcanos junto con las cetonas deseadas. Un problema similar se observa cuando se emplean como catalizadores heterogéneos nanopartículas homo- o bi-metálicas de Pd o Pd/Au estabilizadas con ligandos dodeciltiosulfato,<sup>22</sup> si bien la selectividad hacia la isomerización mejora notablemente (hasta un 95%) en este caso. Estas nanopartículas son fácilmente reciclables, pero la selectividad isomerización vs hidrogenación disminuye progresivamente a lo largo de los diferentes ciclos catalíticos.

En este contexto, nuestro grupo de investigación ha llevado a cabo la síntesis de un complejo Ru(II)-areno, con un ligando PTA-R (PTA = 3,5-diaza-1-azonia-7-fosfatriciclo[3.3.1.1]decano) funcionalizado con un grupo trimetoxisilano (ver **Figura 3**). Esta función permite soportar el catalizador en nanopartículas de ferrita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) recubiertas de sílice.<sup>23</sup> Estas nanopartículas magnéticas catalizan eficientemente la isomerización de alcoholes alílicos en las correspondientes cetonas y se separan de forma sencilla de los productos de reacción con la ayuda de un imán externo. De esta manera, pudieron ser reutilizadas en 4 ciclos catalíticos consecutivos sin pérdida de actividad.



**Figura 3.** Unidades de  $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimenos})]$  ancladas en la superficie de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$

Por otro lado, el grupo de Martín-Matute y colaboradores ha diseñado muy recientemente diferentes catalizadores heterogéneos preparados por impregnación de un derivado zwitteriónico de rodio (ver **Figura 4**) en diferentes materiales mesoporosos (sílice, alúmina, aluminosilicatos, etc).<sup>24</sup> El anclaje de la especie organometálica tiene lugar, supuestamente, a través de enlaces de hidrógeno entre los grupos sulfonato del complejo y los grupos  $-\text{OH}$  de los sólidos inorgánicos. Los mejores resultados en términos de actividad y de reciclaje fueron obtenidos al emplear como soporte el aluminosilicato AISBA-15.<sup>25</sup>



**Figura 4.** Estructura del complejo zwitteriónico de rodio soportado en materiales mesoporosos.

También se han soportado en sílice amorfa los derivados semisandwich de rutenio  $[\text{RuCp}(\text{NCMe})\{\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3\}_2][\text{PF}_6]$  y  $[\text{RuCp}(\text{NCMe})_2\{\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3\}][\text{PF}_6]$  y se han empleado en la isomerización de alcoholes alílicos, conduciendo a actividades catalíticas muy pobres.<sup>26</sup> Finalmente, el catalizador  $\text{Ru}(\text{OH})_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ , activo en la reducción de alcoholes alílicos, ha mostrado ser igualmente operativo en la isomerización redox, aunque su eficiencia se ha evaluado sobre un único sustrato.<sup>27</sup>

A la vista de todos estos antecedentes, podemos decir que la mayoría de los catalizadores heterogéneos actualmente disponibles para promover la isomerización redox de alcoholes alílicos no son particularmente atractivos. El mayor inconveniente radica en sus métodos sintéticos, basados en procesos multi-etapas, que resultan poco económicos y laboriosos y que implican, en muchos casos, la utilización de ligandos altamente funcionalizados de difícil acceso. Las bajas actividades y la falta de selectividad son otras de las limitaciones habituales en estos sistemas. Por todo ello, nos ha parecido interesante poner a punto la síntesis de nuevos catalizadores heterogéneos, intentando que su preparación sea lo más sencilla posible. Por esta razón, hemos descartado la posibilidad de anclar los derivados organometálicos a los soportes sólidos a través de enlaces covalentes, dado que esta metodología suele requerir de un esfuerzo sintético importante. En cambio, nos hemos centrado en la posibilidad de adsorber un complejo iónico mediante interacciones electrostáticas. Esta metodología se ha empleado anteriormente para soportar diferentes compuestos metálicos en arcillas como la montmorillonita, la laponita o la bentonita, y los catalizadores resultantes se han utilizado con éxito en procesos de ciclopropanación<sup>28</sup> o de hidroboración<sup>29</sup> de olefinas, entre otros.

Teniendo en cuenta todos estos antecedentes, en el presente *Trabajo* nos hemos planteado los siguientes objetivos:

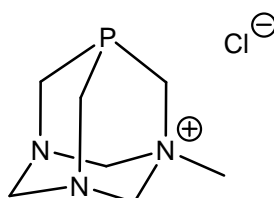
- La síntesis de complejos de rutenio soportados en la arcilla Montmorillonita K-10.
- El estudio de su actividad catalítica en procesos de isomerización redox de alcoholes alílicos.



## II.-DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### II.1.-Síntesis del ligando iónico PTA-Me (1).

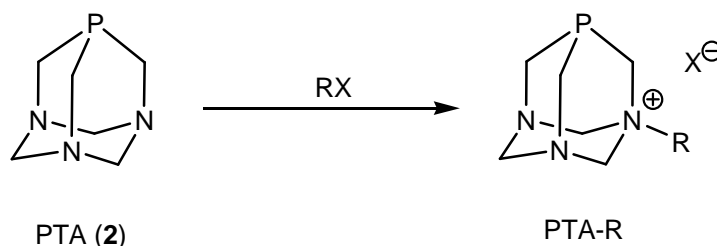
Como se ha comentado en la introducción, el objetivo de este trabajo consiste en preparar catalizadores heterogéneos que combinen una especie organometálica con una arcilla. En estos casos, la interacción entre el soporte inorgánico y el complejo es de naturaleza electrostática y, por lo tanto, requiere del empleo de un derivado organometálico que sea iónico. Además, es conveniente que el complejo mantenga su carácter iónico en condiciones experimentales muy variadas, en particular, en un rango amplio de pH, de forma que se minimice la lixiviación de la especie metálica catalíticamente activa. En el presente trabajo, nos hemos centrado en la utilización del cloruro de 1-metil-3,5-diaza-1-azonia-7-fosfatriciclo[3.3.1.1]decano (PTA-Me; **1** en la **Figura 5**) que cumple con estos requisitos.



**Figura 5.** Estructura del ligando PTA-Me (**1**).

La metodología habitual para preparar ligandos de tipo PTA-R se basa en la reacción del 1,3,5-triaza-7-fosfatriciclo[3.3.1.1]decano (PTA; **2**)<sup>30</sup> con el cloruro, bromuro o yoduro de alquilo correspondiente (**Esquema 4**).<sup>31</sup> Sin embargo, este procedimiento es difícilmente aplicable a la síntesis del ligando PTA-Me (**1**), dado que en este caso el halogenuro de alquilo requerido es el clorometano, un gas tóxico altamente inflamable. Alternativamente, la preparación de PTA-Me (**1**) se puede llevar a

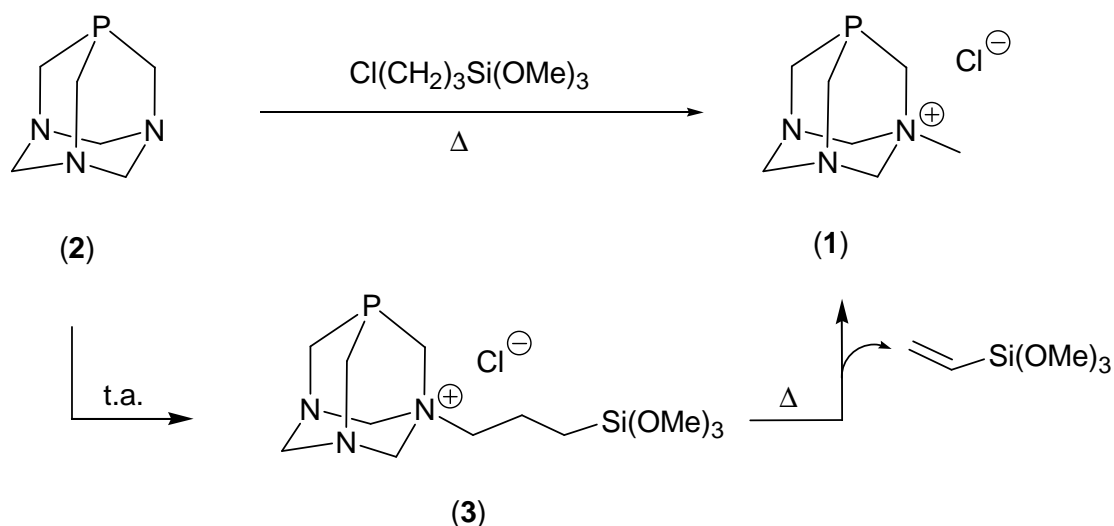
cabo en dos etapas por: (i) tratamiento inicial de la fosfina PTA (**2**) con un exceso de yoduro de metilo, un compuesto líquido en condiciones estándar y de fácil manipulación, y (ii) el posterior intercambio del contranión yoduro por un cloruro utilizando columnas específicas para la permutación de iones (Ej. Columna Dowex 1).<sup>32</sup> Cabe mencionar en este punto, que la naturaleza del contranión presente en el ligando condiciona, en gran medida, la actividad catalítica de los complejos resultantes. Así, es bien conocido que los catalizadores con contraniones yoduro resultan, en general, mucho menos eficientes que sus análogos cloruros.<sup>17</sup> En efecto, debido a su mayor capacidad coordinativa, la complejación de los aniones I<sup>-</sup> compite con la del sustrato, ralentizando así los procesos catalíticos.



**Esquema 4.** Síntesis general de los ligandos PTA-R a partir de la PTA (**2**).

Recientemente, en nuestro grupo de investigación hemos desarrollado la síntesis del ligando PTA-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(OMe)<sub>3</sub> (**3** en **Esquema 5**) empleando como reactivos PTA (**2**) y (3-cloropropil)trimetoxisilano.<sup>23</sup> A lo largo de este estudio, hemos puesto de manifiesto que el derivado **3** sufre, bajo condiciones térmicas, un proceso de ruptura de uno de los enlaces C-C dando lugar a la formación de PTA-Me (**Esquema 5**).<sup>33</sup> Esta vía de acceso al compuesto PTA-Me (**1**) presenta muchas ventajas frente a las metodologías ya conocidas dado que: (i) no involucra reactivos gaseosos altamente tóxicos e

inflamables, (ii) no requiere el uso de columnas de intercambio de iones y (iii) el agente de alquilación empleado, el (3-cloropropil)trimetoxisilano, es más económico que el yoduro de metilo y menos nocivo.

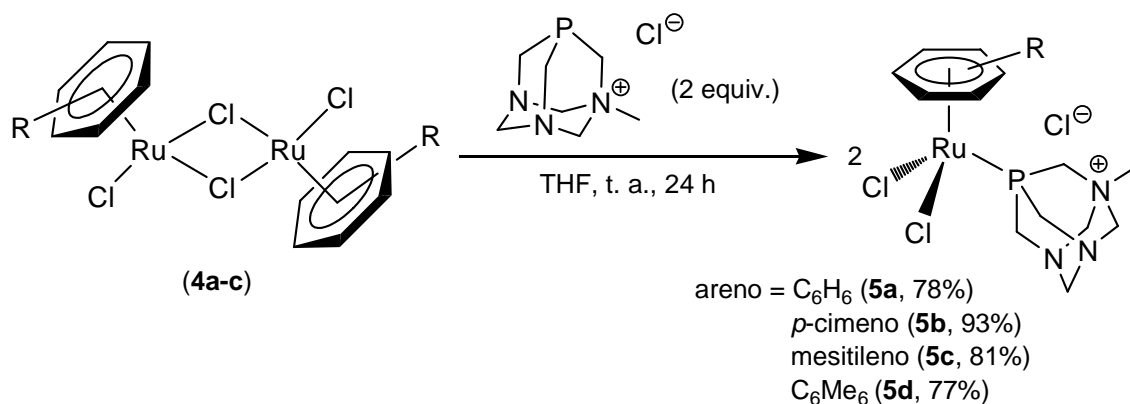


**Esquema 5.** Síntesis alternativa del ligando PTA-Me (1).

Así, la primera etapa de este trabajo de Master ha consistido en optimizar el procedimiento para la preparación del ligando PTA-Me (1) a partir de PTA (2) y (3-cloropropil)trimetoxisilano, variando el disolvente, la temperatura y el tiempo de reacción. Los mejores resultados, en cuanto a selectividad y rendimiento, se han alcanzado empleando 2.6 equivalentes de (3-cloropropil)trimetoxisilano con respecto a la PTA (2), y calentando la mezcla a reflujo de acetonitrilo (85 °C) durante 24 horas. En estas condiciones, tras el proceso de purificación adecuado (ver detalles en la Parte Experimental) se obtiene selectivamente el ligando PTA-Me (1) deseado con un 62 % de rendimiento. Sus datos espectroscópicos ( $\text{RMN } ^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ,  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ) concuerdan perfectamente con los previamente descritos en la bibliografía.<sup>32</sup>

**II.2.-Síntesis de los complejos areno-rutenio(II) [RuCl<sub>2</sub>(η<sup>6</sup>-areno)(PTA-Me)] (areno = C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (**5a**), *p*-cimeno (**5b**), 1,3,5-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>3</sub> (**5c**), C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub> (**5d**)).**

El ligando PTA-Me (**1**) preparado se ha coordinado a diferentes fragmentos areno-rutenio(II) a través de metodologías sintéticas convencionales.<sup>34</sup> Así, el tratamiento de los precursores diméricos [ $\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})(\eta^6\text{-areno})$ ]<sub>2</sub> (areno = C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (**4a**), *p*-cimeno (**4b**), 1,3,5-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>3</sub> (**4c**), C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub> (**4d**)),<sup>35</sup> con dos equivalentes del ligando PTA-Me (**1**), en THF y a temperatura ambiente, genera los complejos mononucleares deseados [RuCl<sub>2</sub>(η<sup>6</sup>-areno)(PTA-Me)] (areno = C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (**5a**), *p*-cimeno (**5b**), 1,3,5-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>3</sub> (**5c**), C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub> (**5d**)) por ruptura de los puentes cloruro y coordinación selectiva del átomo de fósforo del ligando al centro metálico (**Esquema 6**).<sup>36</sup>



**Esquema 6.** Síntesis de los complejos areno-rutenio(II) **5a-d**.

Los complejos **5a-d** se han aislado como sólidos rojos o naranjas, estables al aire, y se han caracterizado mediante las técnicas analíticas y espectroscópicas habituales (análisis elemental, IR, RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}, <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}).<sup>37</sup> Los datos obtenidos están de acuerdo con la estructura propuesta (ver detalles en la Parte

Experimental). En particular, los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de los compuestos **5a-d** presentan una única señal singulete a aproximadamente -23 ppm. El desplazamiento químico, desapantallado con respecto al observado para el ligando PTA-Me libre ( $\delta = -84.6$  ppm), evidencia claramente la coordinación del átomo de fósforo al centro metálico. Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  muestran también las señales esperadas para el ligando areno correspondiente y la fosfina PTA-Me. Para esta última, el grupo N-Me aparece como un singulete a  $\delta_{\text{H}}$  2.68-2.87 (doblete con  $^4J_{\text{PH}} = 1.9-2.1$  Hz en el caso de **5a,d**) y  $\delta_{\text{C}}$  46.5-48.3 ppm.

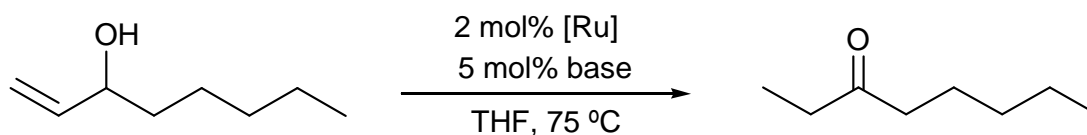
### **II.3.-Actividad catalítica de los complejos $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-areno})(\text{PTA-Me})]$ (**5a-d**) en procesos de isomerización de alcoholes alílicos.**

Antes de preparar los complejos soportados en arcillas, hemos evaluado la actividad catalítica de las especies organometálicas  $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-areno})(\text{PTA-Me})]$  (**5a-d**) “libres”, con la intención de optimizar la eficiencia de los complejos. Con este fin, se han realizado diferentes experimentos modificando las condiciones de reacción.

#### ***Influencia del tipo y cantidad de base***

Para este estudio preliminar, se ha elegido como reacción modelo la isomerización del 1-octen-3-ol en 3-octanona (ver **Esquema 7**). Para poder comparar la eficiencia de los derivados  $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-areno})(\text{PTA-Me})]$  (**5a-d**) con la de otros sistemas catalíticos previamente descritos se han realizado los primeros ensayos en condiciones similares a las empleadas con otros catalizadores de tipo areno-rutenio(II).<sup>38</sup> Concretamente, se han llevado a cabo los experimentos con 4 mmoles de 1-octen-3-ol, 2

mol% del complejo  $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{PTA-Me})]$  (**5b**), 5 mol% de base y 4 mL de tetrahidrofurano, calentando la mezcla a 75 °C. El transcurso del proceso ha sido controlado tomando alícuotas del medio de reacción a intervalos de tiempos regulares que, tras extracción con diclorometano y posterior dilución, fueron analizadas por cromatografía de gases (CG; los detalles de todos los métodos de separación cromatográfica empleados en este trabajo se encuentran recogidos en la *Parte Experimental*).



**Esquema 7.** Isomerización catalítica del 1-octen-3-ol en 3-octanona.

En primer lugar, hemos evaluado como varía la eficiencia catalítica del  $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{PTA-Me})]$  (**5b**) en función de la naturaleza de la base utilizada. Los resultados derivados de este estudio se encuentran recogidos en la **Tabla 1**. Como era de esperar, no se aprecia conversión alguna en ausencia de base.<sup>39</sup> Así, después de 3.5 h de calentamiento no se detecta por CG la formación de la 3-octanona (entrada 1). La adición de 5 mol% de base (2.5 equivalentes por rutenio) al medio de reacción permite, en cambio, llegar a alcanzar conversiones cuantitativas del 1-octen-3-ol en 3-octanona. No obstante, la eficiencia del proceso depende fuertemente de la base utilizada (entradas 2-11). Así, el 1-octen-3-ol se isomeriza de forma completa y rápida cuando se añade carbonato de potasio o cesio (entradas 4-5), mientras que apenas reacciona en presencia de los carbonatos de litio y sodio (entradas 2-3). Esta misma

tendencia se observa con los hidróxidos de metales alcalinos, siendo los procesos mucho más rápidos con KOH y CsOH que con LiOH y NaOH (entradas 8-9 vs 6-7). De forma similar, el *tert*-butóxido de potasio resulta más eficiente que su análogo de sodio (entrada 11 vs 10).<sup>40</sup> En particular, los mejores resultados se observan en presencia de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y CsOH, obteniéndose en ambos casos una conversión del 100% tras 45 minutos de reacción (entradas 4 y 9). En base a estos resultados, y la mayor facilidad para su manipulación, decidimos proseguir el resto de nuestro estudio empleando K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. En efecto, el hidróxido de cesio es tremendamente higroscópico, lo que dificulta su manejo. Otro inconveniente del CsOH es su precio, mucho más elevado que el del K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

**Tabla 1.** Influencia de la base sobre la actividad catalítica del complejo **5b**.<sup>a</sup>

Entrada	Base	Tiempo	Rdto (%) <sup>b</sup>
1	----	3.5 h	0
2	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2 h	0
3	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1.5 h	3.7
4	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	45 min	100
5	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1.25 h	100
6	LiOH <sup>c</sup>	1 h	2
7	NaOH	1.25 h	59
8	KOH	1 h	100
9	CsOH <sup>c</sup>	45 min	100
10	NaO <sup>t</sup> Bu	1 h	1
11	KO <sup>t</sup> Bu	1 h	96

<sup>a</sup> Reacciones llevadas a cabo en tubo sellado, bajo atmósfera de N<sub>2</sub>, a 75 °C y utilizando 4 mmoles de 1-octen-3-ol en THF (1 M). Relación 1-octen-3-ol/**5b**/base = 100/2/5. <sup>b</sup> Rendimientos en 3-octanona determinados por CG. <sup>c</sup> Utilizado como monohidrato.

Una vez seleccionada la base más apropiada para llevar a cabo la isomerización del 1-octen-3-ol, evaluamos la influencia que ejerce la cantidad de  $K_2CO_3$  presente en el medio de reacción sobre la velocidad del proceso. Para ello, se realizaron una serie de experimentos variando la relación molar base/rutenio desde 1:1 hasta 3:1 (**Tabla 2**).

**Tabla 2.** Influencia de la relación base/Ru sobre la actividad catalítica del complejo **5b**.<sup>a</sup>

Entrada	$K_2CO_3:Ru$	Tiempo	Rdto (%) <sup>b</sup>
1	1:1	3 h	100
2	1.5:1	1.5 h	96
3	2:1	1.25 h	100
4	2.5:1	45 min	100
5	3:1	3 h	----

<sup>a</sup> Reacciones llevadas a cabo en tubo sellado, bajo atmósfera de  $N_2$ , a 75 °C, utilizando 4 mmoles de 1-octen-3-ol en THF (1 M) y la cantidad indicada de  $K_2CO_3$ . Relación 1-octen-3-ol/**5b** = 100/2. <sup>b</sup> Rendimientos en 3-octanona determinados por CG.

Como se aprecia en la **Tabla 2**, la reacción se hace más rápida a medida que se incrementa la cantidad de base, observándose valores de frecuencia de repetición de ciclo (TOF)<sup>41</sup> cada vez más altos: TOF = 17 h<sup>-1</sup> (para  $K_2CO_3:Ru$  = 1:1, entrada 1), 32 h<sup>-1</sup> (para  $K_2CO_3:Ru$  = 1.5:1, entrada 2), 40 h<sup>-1</sup> (para  $K_2CO_3:Ru$  = 2:1, entrada 3) y 67 h<sup>-1</sup> (para  $K_2CO_3:Ru$  = 2.5:1, entrada 4). Sin embargo, un exceso mayor de base parece perjudicar gravemente la eficiencia del sistema catalítico. Así, hemos observado que, si se aumenta la relación de  $K_2CO_3:Ru$  hasta 3:1, el proceso de isomerización se inhibe por completo debido a la descomposición del catalizador en medio altamente básico (entrada 5). Este hecho queda claramente reflejado en el cambio de color instantáneo del medio de reacción que pasa de naranja a negro. Finalmente, cabe señalar que el



carbonato de potasio no es capaz, por sí sólo, de promover el proceso de isomerización. En efecto, el calentamiento durante 2 horas del 1-octen-3-ol en presencia de 5 mol % de  $K_2CO_3$ , pero en ausencia de catalizador metálico, no permite la transformación del sustrato.

En vista de los resultados descritos en la **Tabla 2**, decidimos adoptar una relación  $K_2CO_3:Ru$  de 2.5:1 como condiciones de reacción óptimas para realizar el resto de nuestros estudios catalíticos.

### ***Estudio comparativo de la actividad catalítica de los complejos 5a-d***

Una vez determinadas la cantidad y el tipo de base más apropiadas para llevar a cabo el proceso de isomerización, se realizó un estudio comparativo de la actividad de los diferentes complejos preparados en función de la naturaleza del ligando areno. Así, se ha evaluado el comportamiento catalítico de los complejos  $[RuCl_2(\eta^6\text{-areno})(PTA-Me)]$  (areno =  $C_6H_6$  (**5a**), *p*-cimeno (**5b**), 1,3,5- $C_6H_3Me_3$  (**5c**),  $C_6Me_6$  (**5d**)) en la isomerización del 1-octen-3-ol en 3-octanona (ver **Esquema 7**), recogándose los resultados obtenidos en la **Tabla 3**.

Como se aprecia en la tabla, todos los derivados sintetizados han mostrado ser capaces de promover la migración del doble enlace  $C=C$  para generar la cetona correspondiente, sin embargo la eficiencia del proceso depende fuertemente del ligando areno presente en la estructura del catalizador. El compuesto de hexametilbenceno  $[RuCl_2(\eta^6-C_6Me_6)(PTA-Me)]$  (**5d**) presenta una actividad muy limitada, conduciendo a una conversión de tan sólo el 25% tras 2.5 horas de calentamiento (entrada 4). En cambio, la utilización del resto de los complejos **5a-c** permite generar la 3-octanona

cuantitativamente en menos de una hora de reacción. Los mejores resultados se observan con el complejo  $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{PTA-Me})]$  (**5a**), que conduce a un rendimiento cuantitativo de la 3-octanona en tan sólo 30 minutos. De forma general, podemos decir que la actividad del sistema catalítico se incrementa cuanto menor sea el impedimento estérico y la riqueza electrónica del areno unido a rutenio, es decir, en el orden  $\text{C}_6\text{Me}_6$  (**5d**) < 1,3,5- $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$  (**5c**)  $\approx$  *p*-cimeno (**5b**) <  $\text{C}_6\text{H}_6$  (**5a**).<sup>42</sup> Cabe señalar que un comportamiento similar ha sido previamente observado en nuestro grupo de investigación para las familias de compuestos  $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-areno})\{\text{P}(\text{CH}_2\text{OH})_3\}]$  (areno =  $\text{C}_6\text{H}_6$ , *p*-cimeno,  $\text{C}_6\text{Me}_6$ )<sup>43</sup> y  $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-areno})(\text{TPHA})]$  (TPHA = 4,6,9-trimetil-1,3,4,6,7,9-hexaaza-5-fosfatriciclo[3.3.1.1]decano; areno =  $\text{C}_6\text{H}_6$ , *p*-cimeno, 1,3,5- $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$ ,  $\text{C}_6\text{Me}_6$ ),<sup>38</sup> donde el derivado de benceno es en ambos casos el más activo en la isomerización de alcoholes alílicos.

**Tabla 3.** Isomerización del 1-octen-3-ol catalizada por diferentes complejos de rutenio.<sup>a</sup>

Entrada	Catalizador	Tiempo	Rdto (%) <sup>b</sup>
1	$[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{PTA-Me})]$ ( <b>5a</b> )	30 min	100
2	$[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}i\text{p}\text{-cimeno})(\text{PTA-Me})]$ ( <b>5b</b> )	45 min	100
3	$[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_3)(\text{PTA-Me})]$ ( <b>5c</b> )	1 h	100
4	$[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)(\text{PTA-Me})]$ ( <b>5d</b> )	2.5 h	25

<sup>a</sup> Reacciones llevadas a cabo en tubo sellado, bajo atmósfera de  $\text{N}_2$ , a 75 °C, utilizando 4 mmoles de 1-octen-3-ol en THF (1 M) y el complejo indicado en cada caso. Relación 1-octen-3-ol/Ru/ $\text{K}_2\text{CO}_3$  = 100/2/5. <sup>b</sup> Rendimientos en 3-octanona determinados por CG.

Es bien conocido en la química de los complejos areno-rutenio(II) que los ligandos areno pobres en densidad electrónica, como el benceno, presentan una menor capacidad coordinativa y resultan más fáciles de desplazar por otros ligandos. Para

entender mejor el modo de actuación de nuestro precursor de catalizador, se ha llevado a cabo un experimento catalítico en presencia de un gran exceso de benceno libre (50 equivalentes por rutenio). En estas condiciones, la actividad del complejo  $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{PTA-Me})]$  (**5a**) es muy similar a la observada en ausencia de  $\text{C}_6\text{H}_6$  libre, obteniéndose una conversión del 100% tras 35 minutos de calentamiento. Este hecho sugiere que las vacantes de coordinación necesarias para la coordinación del alcohol alílico no se generan por desplazamiento del ligando areno, sino más bien por disociación de uno de los ligandos cloruro.

#### *Influencia de la carga de catalizador*

Utilizando las condiciones más favorables descritas anteriormente (THF (1 M), 75 °C y 2.5 equivalentes de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  por mol de Ru), realizamos también un estudio para optimizar la carga de catalizador. Así, se llevaron a cabo procesos de isomerización del 1-octen-3-ol con distintas cantidades del complejo  $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{PTA-Me})]$  (**5a**), en concreto empleando cargas de catalizador del 0.2, 0.5, 1 y 2 mol% en rutenio. Los datos obtenidos se encuentran recogidos en la **Tabla 4**.

Como cabía esperar, los tiempos de reacción se acortan considerablemente a medida que aumentamos la cantidad de catalizador. Así, mientras que la utilización de 0.2 mol% de rutenio conduce a un rendimiento en la cetona del 82% tras 6 horas de reacción (entrada 1), tan sólo 35 minutos son necesarios para convertir totalmente el 1-octen-3-ol en 3-octanona cuando se emplea un 0.5 mol% de complejo (entrada 2). Finalmente, para cargas de catalizador aún mayores, es decir 1 ó 2 mol% de Ru, ya no se aprecian apenas cambios en la velocidad del proceso (entradas 3 y 4).

**Tabla 4.** Influencia de la carga de catalizador sobre la actividad catalítica del complejo **5a**.<sup>a</sup>

<b>Entrada</b>	<b>Carga de catalizador</b>	<b>Tiempo</b>	<b>Rdto (%)<sup>b</sup></b>
1	0.2 mol%	6 h	82
2	0.5 mol%	35 min	100
3	1 mol%	30 min	100
4	2 mol%	30 min	100

<sup>a</sup> Reacciones llevadas a cabo en tubo sellado, bajo atmósfera de N<sub>2</sub>, a 75 °C utilizando 4 mmoles de 1-octen-3-ol en THF (1 M) y la cantidad indicada del complejo **5a**. Relación Ru/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> = 1/2.5. <sup>b</sup> Rendimientos en 3-octanona determinados por CG.

Como nuestro objetivo consiste en desarrollar un proceso efectivo y rápido, con la mínima cantidad de metal, hemos decidido proseguir el estudio empleando 0.5 mol% del complejo [RuCl<sub>2</sub>( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)(PTA-Me)] (**5a**), lo que permite alcanzar una conversión completa en un tiempo de reacción corto.

### **Optimización del disolvente de reacción**

La naturaleza del disolvente de reacción suele ser un factor muy importante en las transformaciones químicas. En función de su polaridad y de su carácter prótico o aprótico permite estabilizar, o al contrario desestabilizar, intermedios de reacción y, por lo tanto, influye considerablemente en la eficiencia del proceso global. En este estudio hemos explorado el comportamiento catalítico del complejo [RuCl<sub>2</sub>( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)(PTA-Me)] (**5a**) en la isomerización del 1-octen-3-ol en diferentes disolventes, empleando las condiciones experimentales anteriormente optimizadas (en THF a 75 °C y con una relación 1-octen-3-ol/**5a**/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> de 100/0.5/1.25).

**Tabla 5.** Isomerización del 1-octen-3-ol catalizada por el complejo **5a** empleando distintos disolventes.<sup>a</sup>

Entrada	Disolventes	$\epsilon^b$	Tiempo	Rdto (%) <sup>c</sup>
1	1,4-Dioxano	2.3	2 h	100
2	Tolueno	2.4	2.5 h	100
3	THF	7.6	35 min	100
4	1,2-Dicloroetano	10.4	45 min	100
5	Etanol	24.6	1 h	100
6	Metanol	32.7	1 h	100
7	H <sub>2</sub> O	80.1	24 h	100

<sup>a</sup> Reacciones llevadas a cabo en tubo sellado, bajo atmósfera de N<sub>2</sub>, a 75 °C y utilizando 4 mmoles de 1-octen-3-ol en el disolvente indicado (1 M). Relación 1-octen-3-ol/**5a**/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> = 100/0.5/1.25. <sup>b</sup> Constante dieléctrica del disolvente a 25°C. <sup>c</sup> Rendimientos en 3-octanona determinados por CG.

De forma general, el catalizador **5a** mantiene una actividad relativamente elevada independientemente del disolvente orgánico empleado (ver **Tabla 5**, entradas 1-6), obteniéndose en todos los casos la 3-octanona deseada con un rendimiento cuantitativo en un máximo de 2.5 horas. Los mejores resultados se observan en los disolventes de polaridad media como el THF o el 1,2-dicloroetano (entradas 3 y 4). La utilización de un medio mucho menos polar, como el 1,4-dioxano o el tolueno, se traduce en un aumento del tiempo de reacción requerido para alcanzar una conversión cuantitativa del sustrato (2-2.5 horas vs 35-45 min, entradas 1-2 vs entradas 3-4). Esto se debe muy probablemente a la baja solubilidad que presenta el complejo iónico [RuCl<sub>2</sub>( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)(PTA-Me)] (**5a**) en estos disolventes. En medios muy polares y próticos, como el metanol y el etanol, la velocidad de la reacción también disminuye, aunque de forma menos acusada (entradas 5 y 6). En estos casos, la isomerización del alcohol alílico se completa tras una hora de calentamiento. A diferencia de los

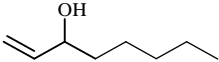
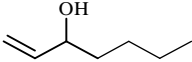
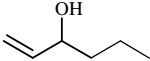
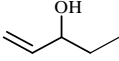


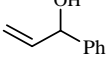
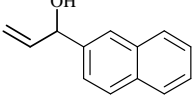
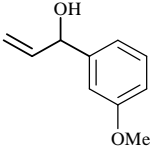
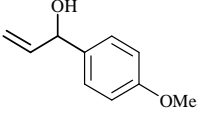
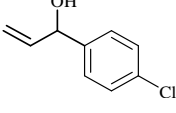
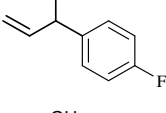
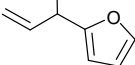
disolventes orgánicos, el agua, también muy polar y prótico, induce un descenso drástico en la actividad catalítica de **5a**, siendo necesarias 24 horas para alcanzar una conversión total del sustrato (entrada 7). Diferentes factores, además de la polaridad, pueden ser responsables de este comportamiento. En primer lugar, las moléculas de agua presentan una capacidad coordinativa elevada y pueden unirse fuertemente al centro metálico, impidiendo así la entrada del sustrato en la esfera de coordinación del rutenio. Por otra parte, cabe destacar también que, en estas condiciones, el medio de reacción es heterogéneo debido a que el 1-octen-3-ol no es miscible con el agua. Como consecuencia, también se espera una disminución de la velocidad del proceso asociada a este fenómeno.

A la vista de los resultados presentados en la **Tabla 5** decidimos seguir utilizando tetrahidrofurano como disolvente de reacción para el resto de nuestro estudio.

#### *Estudio de la generalidad del proceso*

En vista de la excelente actividad catalítica presentada por el complejo  $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{PTA-Me})]$  (**5a**) en la isomerización del 1-octen-3-ol en 3-octanona, decidimos extender nuestro estudio a una familia variada de alcoholes alílicos. Los resultados obtenidos empleando THF como disolvente se encuentran recogidos en la **Tabla 6**. Como puede apreciarse, el complejo  $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{PTA-Me})]$  (**5a**) también es un catalizador muy eficiente en la isomerización de otros alcoholes alílicos alifáticos secundarios tales como el 1-hepten-3-ol (entrada 2), el 1-hexen-3-ol (entrada 3), el 1-penten-3-ol (entrada 4) y el 3-buten-2-ol (entrada 5). Así, empleando una carga de catalizador del 0.5 mol%, las cetonas correspondientes se generan con rendimientos superiores al 93% en un tiempo máximo de 1 hora.

**Tabla 6.** Isomerización de diferentes alcoholes alílicos catalizada por el complejo **5a**.<sup>a</sup>

Entrada	Sustrato	mol% [Ru]	Tiempo	Rdto (%) <sup>b</sup>
1		0.5	30 min	100
2		0.5	1 h	100
3		0.5	1 h	93
4		0.5	45 min	100
5		0.5	15 min	100
6		2.5	4.5 h	78
7		0.5	20 h	100
8		0.5	22 h	98
9		0.5	20 h	88
10		0.5	20 h	100
11		0.5	20 h	92
12		1	20 h	100
13		2.5	36 h	82

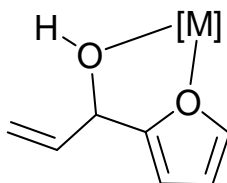
<sup>a</sup> Reacciones llevadas a cabo en tubo sellado, bajo atmósfera de N<sub>2</sub>, a 75 °C, utilizando 4 mmoles de sustrato en THF (1 M) y la cantidad de **5a** indicada en cada caso. Relación K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Ru = 2.5/1. <sup>b</sup> Rendimientos en el compuesto carbonílico correspondiente determinados por CG.

En cambio, los alcoholes alílicos primarios resultan más difíciles de transformar en los aldehídos correspondientes. Así, por ejemplo, el 2-propen-1-ol requiere una mayor carga de catalizador (2.5 mol% vs 0.5 mol%) y un tiempo de reacción más largo (4.5 horas) para alcanzar una conversión alta (entrada 6). La menor reactividad de los alcoholes primarios ya había sido observada anteriormente con otros sistemas catalíticos, y se atribuye a la inestabilidad de los aldehídos resultantes en las condiciones de trabajo.<sup>44</sup> Estos compuestos pueden sufrir procesos de decarbonilación, promovidos por la especie organometálica, generando el alcano correspondiente (es decir propano en este caso) y un complejo carbonilo.<sup>45</sup> El ligando carbonilo se enlaza fuertemente al centro metálico e inhibe así la actividad del catalizador. Por tanto, la descomposición gradual de la especie activa en el correspondiente derivado carbonilo se traduce por un descenso progresivo de la velocidad de reacción y hace necesario la utilización de una mayor cantidad de metal para poder completar el proceso catalítico.

Por otro lado, el complejo  $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{PTA-Me})]$  (**5a**) ha resultado ser también operativo en la isomerización de alcoholes alílicos aromáticos, tales como el 1-fenil-2-propen-1-ol (entrada 7) o el 1-naftil-2-propen-1-ol (entrada 8), empleando cargas del 0.5 mol%. No obstante, en estos casos el proceso transcurre de forma más lenta, siendo necesarios tiempos de reacción de aproximadamente 20 horas. Esta disminución de la actividad para los sustratos aromáticos también es un efecto habitual observado con otros sistemas catalíticos previamente descritos en la bibliografía.<sup>17,38,46</sup> Este hecho puede ser debido a los impedimentos estéricos que conlleva la presencia de un anillo aromático en posición  $\alpha$  con respecto al grupo alcohol, que hacen que la coordinación de este tipo de sustratos al centro metálico esté menos favorecido. Cabe resaltar, no obstante, que en el presente caso no es necesario incrementar la carga de catalizador (0.5 mol% de Ru) para alcanzar conversiones cuantitativas en las cetonas



correspondientes (entradas 7 y 8). El proceso se ha extendido también con éxito a otros alcoholes alílicos aromáticos con sustituyentes electro-dadores (entradas 9 y 10) y electro-atractores (entradas 11 y 12) en el anillo bencénico. La presencia de un grupo muy electro-atractor como el flúor afecta a la eficiencia del proceso, siendo necesaria en este caso una mayor carga de rutenio (1 mol%) para alcanzar buenos rendimientos en un tiempo razonable (100% de conversión en 20 h, entrada 12). Finalmente, también pueden participar en esta reacción catalítica alcoholes alílicos que contienen en su estructura heterociclos aromáticos, como el 1-(2-furil)-2-propen-1-ol (entrada 13). La transformación de este sustrato, menos reactivo que los comentados anteriormente debido a su capacidad para quelatarse a un centro metálico (ver **Figura 6**), requiere de una mayor cantidad de catalizador (2.5 mol% en Ru) y de tiempos de reacción prolongados (36 h).

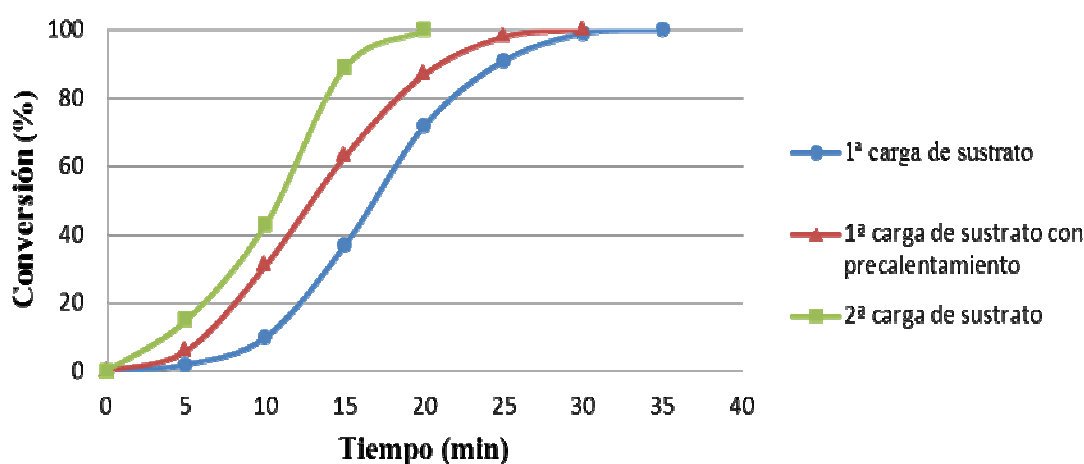


**Figura 6.** Quelatación del 1-(2-furil)-2-propen-1-ol a un centro metálico.

### *Seguimiento de la reacción catalítica*

En todos los experimentos catalíticos llevados a cabo en este trabajo, el seguimiento del avance de la reacción mediante la técnica de cromatografía de gases (CG) revela la existencia de un periodo de inducción. Este fenómeno se aprecia muy claramente en la grafica de la **Figura 7**, donde se representa la conversión del 1-octen-

3-ol en 3-octanona en función del tiempo, utilizando las condiciones de reacción optimizadas (4 mmoles de 1-octen-3-ol en THF (1 M), a 75 °C y con una relación sustrato/Ru/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> de 100/0.5/1.25). Como se puede observar en la curva, representada en color azul, la velocidad del proceso aumenta progresivamente durante aproximadamente los primeros 17 minutos de reacción.<sup>47</sup> Se aprecia entonces un punto de inflexión que indica que, a partir de ese momento, el proceso se ralentiza.



**Figura 7.** Conversión del 1-octen-3-ol en 3-octanona en función del tiempo. Condiciones utilizadas: 4 mmoles de sustrato en THF (1 M) a 75 °C; relación sustrato/5a/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> = 100/0.5/1.25.

La existencia de un periodo de inducción se observa, en general,<sup>48</sup> cuando la formación de la especie activa es relativamente lenta en las condiciones de trabajo. Así, a medida que se genera esta especie en el medio se va acelerando el proceso. Por su parte, el descenso de actividad al final del proceso puede ser consecuencia de dos fenómenos: (a) la simple e inevitable disminución de la concentración del sustrato, o (b) la descomposición progresiva de la especie activa. Para poder entender el comportamiento de nuestros sistemas catalíticos hemos realizado una serie de

experimentos adicionales. En primer lugar, una vez finalizada la reacción hemos reutilizado la misma mezcla catalítica para llevar a cabo la isomerización de una nueva cantidad de 1-octen-3-ol (4 mmoles). La curva de color verde en la **Figura 7** representa la conversión de estos 4 mmoles de sustrato en función del tiempo. Una vez más, se observa durante el proceso un tiempo de inducción aunque más corto que en el caso anterior. En efecto, podemos apreciar como la velocidad de la reacción va aumentando durante los primeros 12 minutos, para luego disminuir. Este experimento indica claramente que la especie catalítica sigue siendo activa al final del primer uso y que, por lo tanto, no se descompone de forma notable. Por otra parte, esta observación está también de acuerdo con la formación progresiva de la especie activa. Así, durante el primer uso, el precursor metálico se va transformado en el derivado activo aumentando consecuentemente la velocidad, hasta que la concentración en el sustrato ya no es suficiente para mantener el ritmo. Durante el segundo uso, la transformación del precursor en la especie activa sigue teniendo lugar, pero como la cantidad inicial de especie activa es mayor la isomerización del alcohol alílico requiere menos tiempo (reacción completa en 20 min en lugar de 35 min).

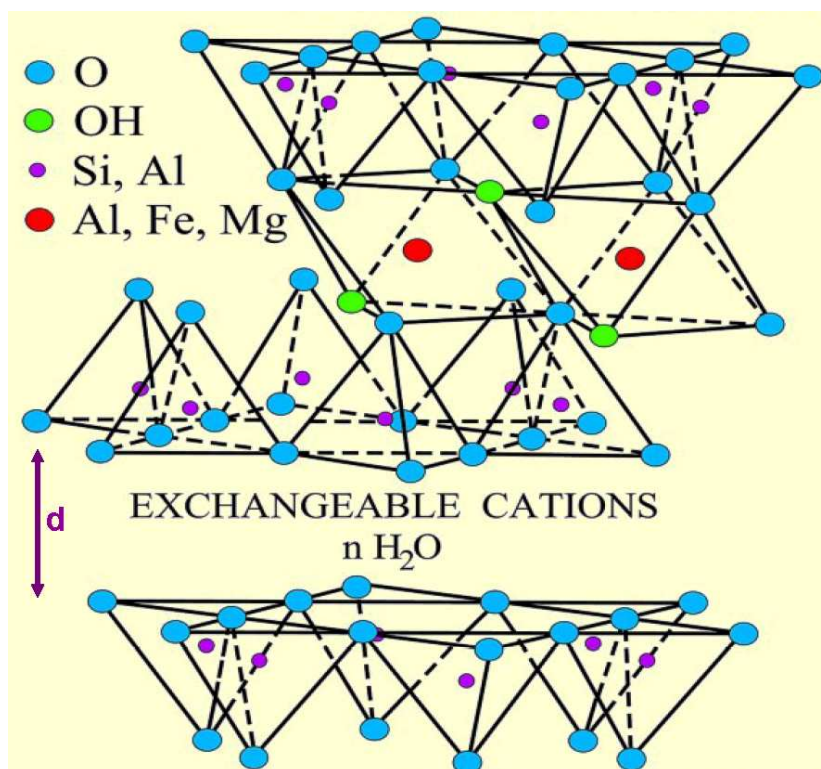
Un comportamiento similar se observa cuando el precursor de catalizador  $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{PTA-Me})]$  (**5a**) y la base ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) se precalientan a  $75^\circ\text{C}$  antes de añadir el sustrato. Los datos recogidos durante este experimento, representados en la curva de color rojo (ver **Figura 7**), ponen de manifiesto la existencia de un periodo de inducción notablemente más corto al observado sin precalentamiento.

La especie activa requerida para promover el proceso catalítico puede ser una especie organometálica de rutenio(II) generada por sustitución de algunos de los ligandos en el complejo inicial, pero podría tratarse también de nanopartículas de

rutenio(0) formadas por reducción del complejo  $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{PTA-Me})]$  (**5a**). En este sentido, es bien conocido que la formación de nanopartículas metálicas se ve favorecida en medio básico y en presencia de un alcohol.<sup>49</sup> Para aclarar la naturaleza homogénea o heterogénea de nuestra especie activa, llevamos a cabo un ensayo catalítico en presencia de mercurio. Este elemento suele inhibir la actividad de las nanopartículas metálicas, absorbiéndose en la superficie del metal o dando lugar a la formación de amalgamas.<sup>50</sup> En nuestro caso, la adición de 4 gotas de Hg(0) al medio de reacción no modificó la eficiencia del proceso, observación que está de acuerdo con la formación de una especie activa organometálica homogénea.

#### **II.4.-Soporte del catalizador $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{PTA-Me})]$ (**5a**) en Montmorillonita K-10.**

La Montmorillonita es un hidroxisilicato de magnesio y aluminio de estructura laminar (ver **Figura 8**). Cada lámina está constituida de unidades octaédricas  $\text{MO}_6$  ( $\text{M} = \text{Al, Fe, Mg}$ ) situadas entre dos capas de unidades tetraédricas  $\text{M}'\text{O}_4$  ( $\text{M}' = \text{Si, Al}$ ). Entre estas láminas de tipo TOT (Tetraédrico-Octaédrico-Tetraédrico) se encuentran cationes, generalmente derivados de metales alcalinos y alcalinotérreos, y moléculas de agua. La inclusión de un compuesto químico en este tipo de material puede tener lugar de dos formas: (a) por intercalación entre las láminas TOT o (b) por adsorción en la superficie.



**Figura 8.** Estructura de la Montmorillonita.

La preparación de los catalizadores soportados se ha llevado a cabo por impregnación de la arcilla. En todos los casos, se ha añadido 1 g de Montmorillonita K-10<sup>51</sup> a 15 mL de una disolución de diclorometano que contiene una cantidad dada del complejo  $[RuCl_2(\eta^6-C_6H_6)(PTA-Me)]$  (**5a**), en concreto 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 o 0.5 mmoles de **5a**, y la mezcla se ha agitado a temperatura ambiente durante 4 horas. Durante este tiempo, la disolución, inicialmente naranja pierde su color progresivamente, mientras que el sólido en suspensión, inicialmente blanco grisáceo, adquiere una coloración naranja. En el último caso, es decir cuando se emplean 0.5 mmoles del complejo **5a**, la disolución de diclorometano conserva un ligero color anaranjado transcurridas las 4 horas de agitación, lo que pone de manifiesto que no se retiene en la arcilla la totalidad

del derivado organometálico. Los sólidos resultantes se aislaron por decantación, se lavaron con diclorometano, y se secaron a vacío (ver detalles en la Parte Experimental).

Los espectros de infrarrojo de los sólidos obtenidos confirman la incorporación del complejo **5a** a la arcilla. Así, además de las bandas de absorción intensas características de la Montmorillonita, se observan también en todos los casos dos bandas de poca intensidad a 1437 y 749  $\text{cm}^{-1}$  atribuibles al derivado  $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{PTA-Me})]$  (**5a**). Por otra parte, la cantidad de rutenio incorporada en cada caso en la montmorillonita K-10 se ha determinado por análisis de ICP-masas (ver resultados en la **Tabla 7**). Como era de esperar, cuanto mayor es la cantidad del complejo **5a** utilizada inicialmente, mayor es el contenido en rutenio en el sólido resultante. Así, el porcentaje en masa de rutenio varía desde un 0.7 % (a partir de 0.1 mmol de **5a**, entrada 1) hasta un 3.1 % (a partir de 0.5 mmoles de **5a**, entrada 5). También se observa en la **Tabla 7** que, en todos los casos, el contenido real en rutenio es ligeramente inferior al valor máximo calculado a partir de la cantidad de **5a** utilizada.<sup>52</sup> Eso parece indicar que parte del rutenio añadido no se ha quedado fijado en el soporte sólido, bien porque no ha sido adsorbido por la arcilla inicialmente, o bien por un problema de lixiviación durante el proceso de lavado.

Para nombrar los catalizadores soportados preparados según esta metodología, hemos elegido la denominación general **K10-5a-x** que hace referencia a la naturaleza del soporte (Montmorillonita K-10) y de la especie organometálica (**5a**) empleados, y donde **x** representa el porcentaje en masa de rutenio (ver nombres en la **Tabla 7**).

**Tabla 7.** Contenido en rutenio de los catalizadores soportados preparados.

Entrada	Ru inicial <sup>a</sup>	Ru incorporado <sup>b</sup>	Ru teórico <sup>c</sup>	Nombre catalizador
1	0.1 mmoles	0.7 % en masa	1.0 % en masa	<b>K10-5a-0.7</b>
2	0.2 mmoles	1.5 % en masa	1.9 % en masa	<b>K10-5a-1.5</b>
3	0.3 mmoles	2.0 % en masa	2.7 % en masa	<b>K10-5a-2.0</b>
4	0.4 mmoles	2.5 % en masa	3.4 % en masa	<b>K10-5a-2.5</b>
5	0.5 mmoles	3.1 % en masa	4.1 % en masa	<b>K10-5a-3.1</b>

<sup>a</sup> Cantidad de complejo **5a** utilizada para 1 g de Montmorillonita K-10. <sup>b</sup> Porcentaje en masa de rutenio determinado por ICP-masas. <sup>c</sup> Porcentaje en masa de rutenio máximo calculado a partir de la cantidad de **5a** utilizada en cada caso.

Se ha determinado también el contenido en fósforo de los catalizadores soportados sintetizados mediante análisis de ICP-masas, y los valores encontrados se encuentran recogidos en la **Tabla 8**. En todos los casos, los valores experimentales del porcentaje en masa de fósforo son idénticos, o casi idénticos, a los valores máximos calculados, poniendo de manifiesto que se ha incorporado la totalidad, o casi totalidad, del fósforo en la arcilla. Por otra parte, a partir de los valores determinados por ICP-masas, se puede calcular la relación que existe entre la masa del rutenio y la masa del fósforo contenidos en cada muestra. Estos valores varían entre 2.3 (para el catalizador **K10-5a-0.7**; entrada 1) y 2.6 (para el catalizador **K10-5a-3.1**; entrada 5), y son inferiores al valor esperado. Efectivamente, si cada átomo de rutenio se une a un equivalente del ligando fosforado PTA-Me, la relación molar Ru/P es, obviamente, de 1/1 y la relación de masas Ru/P es de 3.3.<sup>53</sup>

**Tabla 8.** Contenido en fósforo de los catalizadores soportados preparados.

Entrada	Catalizador	P incorporado <sup>a</sup>	P teórico <sup>b</sup>	Relación Ru/P <sup>c</sup>
1	<b>K10-5a-0.7</b>	0.3 % en masa	0.3 % en masa	2.3
2	<b>K10-5a-1.5</b>	0.6 % en masa	0.6 % en masa	2.5
3	<b>K10-5a-2.0</b>	0.8 % en masa	0.8 % en masa	2.5
4	<b>K10-5a-2.5</b>	1.0 % en masa	1.0 % en masa	2.5
5	<b>K10-5a-3.1</b>	1.2 % en masa	1.3 % en masa	2.6

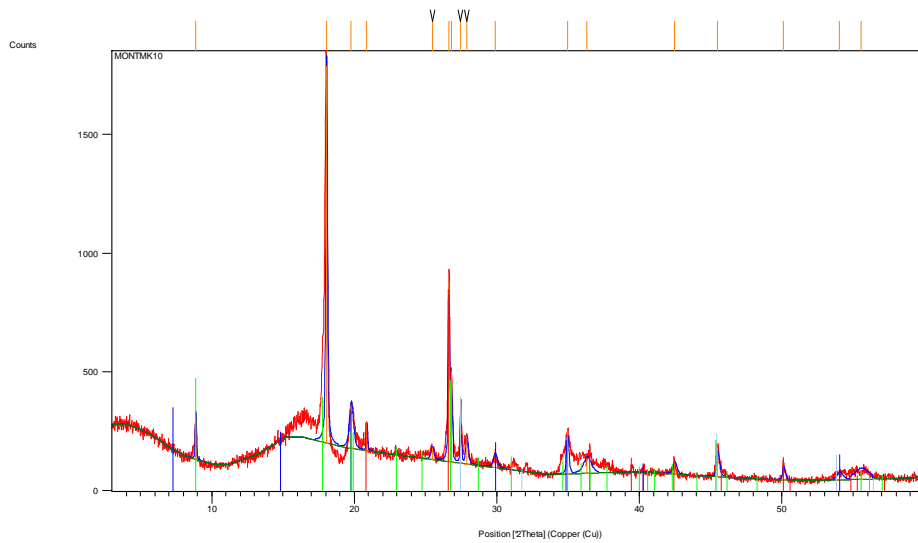
<sup>a</sup> Porcentaje en masa de fósforo determinado por ICP-masas. <sup>b</sup> Porcentaje en masa de fósforo máximo calculado a partir de la cantidad de **5a** utilizada en cada caso. <sup>c</sup> Relación entre la masa del rutenio y la masa del fósforo contenidas en las muestras.

A la vista de los datos obtenidos podemos concluir que se soporta en la arcilla toda la cantidad de ligando PTA-Me (**1**) utilizada, pero solamente una parte del rutenio (aproximadamente un 75%). Como ambos provienen del complejo organometálico  $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{PTA-Me})]$  (**5a**), esto significa que parte del metal se descoordina en las condiciones de trabajo.

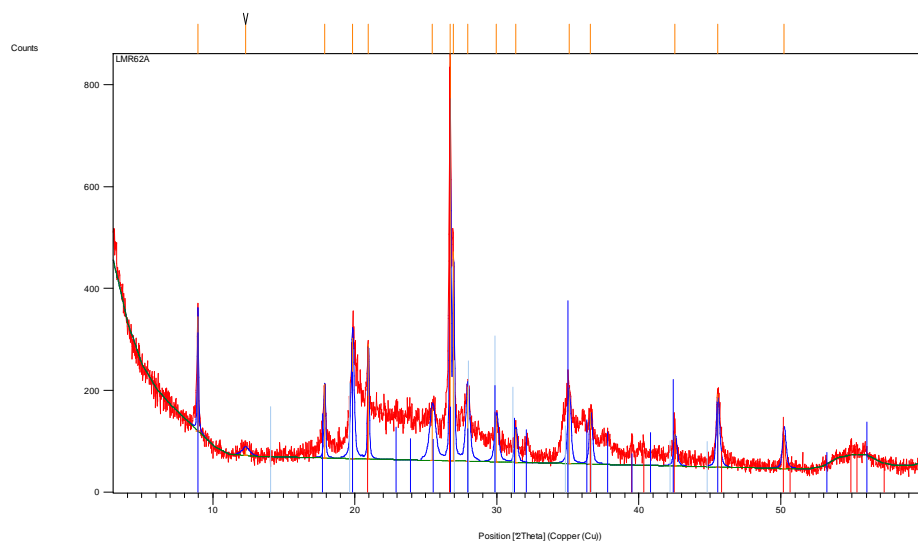
Los catalizadores **K10-5a-0.7**, **K10-5a-1.5**, **K10-5a-2.0**, **K10-5a-2.5** y **K10-5a-3.1** se han caracterizado también mediante la técnica de difracción de rayos X de polvo. A modo ilustrativo, en las **Figuras 9** y **10** se representan los patrones de difracción de la Montmorillonita-K10 pura y del catalizador **K10-5a-0.7**, respectivamente. Para este tipo de material laminar, el valor de  $2\theta$  que se corresponde a la primera línea de difracción permite determinar, de acuerdo con la ecuación de Bragg, la distancia interlaminar, es decir el parámetro “d” representado en la **Figura 8**. Los valores medidos para el soporte puro, y para los catalizadores soportados, se recogen en la **Tabla 9**. Como se puede apreciar, la distancia entre las láminas apenas se modifica en presencia del complejo **5a** (entrada 1 vs entradas 2-6). Este hecho indica claramente que el derivado



organometálico únicamente se ha adsorbido en la superficie de la Montmorillonita, pero que no se ha intercalado entre las láminas. Efectivamente, el desplazamiento de un catión de metal alcalino o alcalinotérreo por un catión organometálico, mucho más voluminoso, se traduce siempre por un incremento muy significativo (varios Å) de la distancias interlaminares.<sup>54</sup>



**Figura 9.** Difractograma de polvo de la arcilla Montmorillonita K-10 pura.



**Figura 10.** Difractograma de polvo del catalizador K10-5a-0.7.

**Tabla 9.** Valores de  $2\theta$  de los patrones de difracción y distancias interlaminares determinadas.

Entrada	Compuesto	Angulo $2\theta$	Distancia d
1	<b>K10</b>	8.8874°	9.950 Å
2	<b>K10-5a-0.7</b>	8.9658°	9.863 Å
3	<b>K10-5a-1.5</b>	8.9554°	9.875 Å
4	<b>K10-5a-2.0</b>	8.9381°	9.894 Å
5	<b>K10-5a-2.5</b>	8.9562°	9.888 Å
6	<b>K10-5a-3.1</b>	8.9220°	9.912 Å

Una vez caracterizados los catalizadores soportados en la Montmorillonita, hemos explorado su actividad catalítica en la isomerización del 1-octen-3-ol en 3-octanona, utilizando las condiciones optimizadas anteriormente (4 mmol de 1-octen-3-ol en THF (1 M), a 75 °C y con una relación sustrato/Ru/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> de 100/0.5/1.25). En todos los experimentos realizados, se ha empleado la cantidad adecuada de sólido para que la carga de Ru sea siempre del 0.5 mol%. Como se muestra en la **Tabla 10**, todos los catalizadores soportados han mostrado ser capaces de promover el proceso de isomerización, conduciendo a conversiones cuantitativas del 1-octen-3-ol en 3-octanona. No obstante, resultan menos efectivos que el catalizador homogéneo [RuCl<sub>2</sub>( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)(PTA-Me)] (**5a**). Así, en condiciones heterogéneas, los mejores resultados se observan con el sólido **K10-5a-2.5** que permite alcanzar una conversión completa del 1-octen-3-ol tras dos horas de reacción (entrada 4, **Tabla 10**). Si comparamos la actividad de **K10-5a-2.5** con la del resto de catalizadores heterogéneos preparados, apreciamos como la velocidad del proceso es mayor cuanto mayor es la concentración de rutenio en el sólido empleado. Así, la eficiencia catalítica de los

sistemas se incrementa en el orden: **K10-5a-0.7** < **K10-5a-1.5** < **K10-5a-2.0** < **K10-5a-2.5** (entradas 1-4). Sin embargo, esta tendencia ya no se cumple con el catalizador **K10-5a-3.1** que presenta el mayor contenido en rutenio. Posiblemente, en este caso, los complejos organometálicos situados en la superficie se encuentran demasiado cerca unos de otros, generando un gran impedimento estérico alrededor de los centros metálicos, lo que afecta dramáticamente a la actividad catalítica. También puede tener lugar un proceso bimetalico que sea, en este caso, menos eficiente que la activación a través de un solo centro metálico. Este tipo de efecto, se ha observado con anterioridad con catalizadores soportados en dendrímeros.<sup>55</sup>

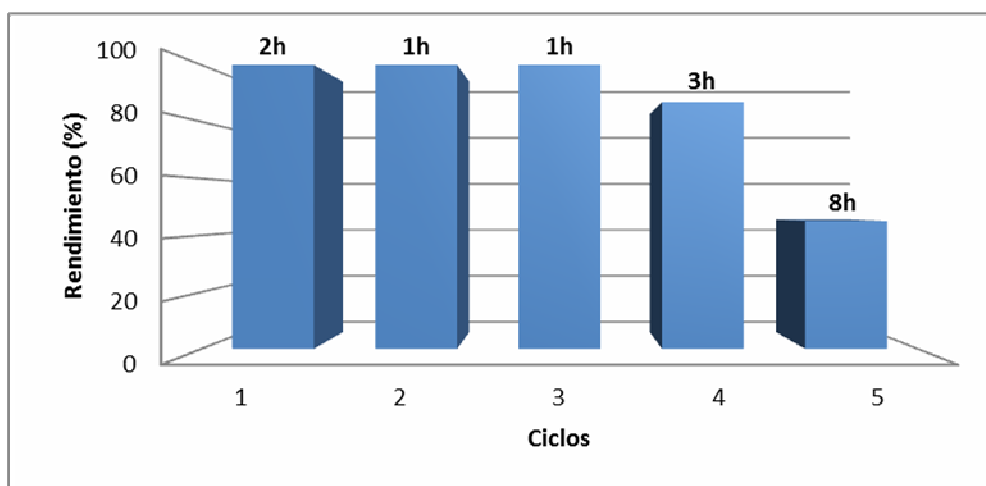
**Tabla 10.** Isomerización del 1-octen-3-ol catalizada por los catalizadores heterogéneos.<sup>a</sup>

<b>Entrada</b>	<b>Catalizador</b>	<b>Tiempo</b>	<b>Rdto (%)<sup>b</sup></b>
1	<b>K10-5a-0.7</b>	8 h	97
2	<b>K10-5a-1.5</b>	4 h	100
3	<b>K10-5a-2.0</b>	2.5 h	100
4	<b>K10-5a-2.5</b>	2 h	100
5	<b>K10-5a-3.1</b>	24 h	100

<sup>a</sup> Reacciones llevadas a cabo en Schlenk de tres bocas, bajo atmósfera de N<sub>2</sub>, a 75 °C, utilizando 4 mmoles de 1-octen-3-ol en THF (1 M) y 0.5 mol% de Ru. Relación Ru/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> = 1/2.5. <sup>b</sup> Rendimientos en 3-octanona determinados por CG.

Con el catalizador más eficiente, *i.e.* **K10-5a-2.5**, se ha evaluado la posibilidad de reciclar la especie activa. Así, una vez finalizado el proceso de isomerización, se enfría la mezcla de reacción, se decanta el sólido, se lava con hexano para eliminar las trazas de 3-octanona, y se seca a vacío. Se añade entonces una nueva carga de 1-octen-3-ol y THF para realizar otro ciclo catalítico (ver detalles en la parte experimental). En

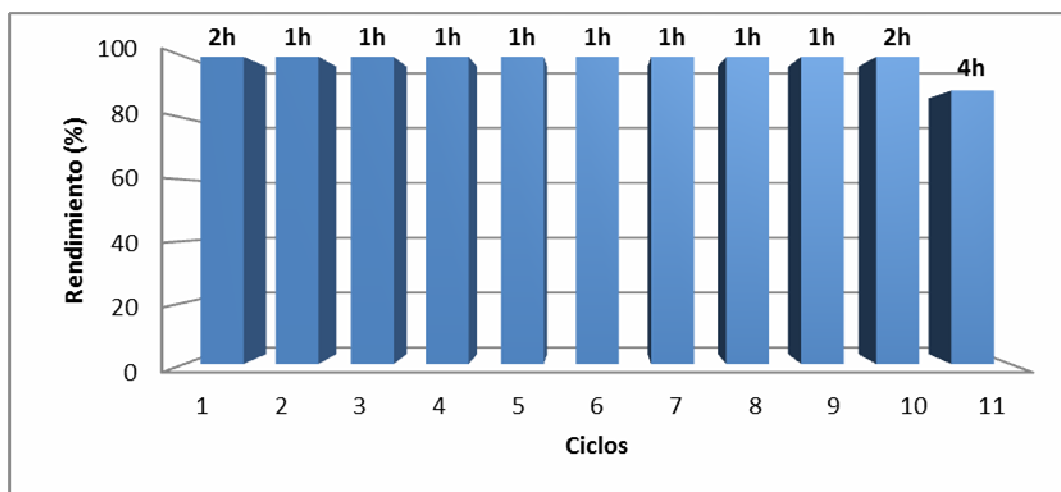
estas condiciones, el catalizador soportado **K10-5a-2.5** permite alcanzar buenos rendimientos en 3-octanona en 4 ciclos consecutivos (ver **Figura 11**). En el quinto ciclo la actividad disminuye notablemente, dando lugar a una transformación sólo parcial del sustrato de partida. Como se aprecia en la **Figura 11**, el segundo ciclo transcurre de forma más rápida que el primero (1 h vs 2 h). Eso indica que el precursor de catalizador  $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{PTA-Me})]$  soportado en la Montmorillonita-K10 ya se ha transformado en la especie activa, y es eficiente desde el inicio de la reacción.



**Figura 11.** Rendimientos en 3-octanona obtenidos en los diferentes ciclos catalíticos. Reacciones llevadas a cabo con **K10-5a-2.5** (0.5 mol% en Ru). Ver detalles en la parte experimental.

La disminución de la eficiencia catalítica a partir del cuarto ciclo se puede explicar por la descomposición progresiva de la especie activa en las condiciones de trabajo. Sin embargo, esta menor actividad también puede ser consecuencia de la pérdida mecánica del catalizador heterogéneo durante la toma de alícuotas y en los procesos de decantación y lavado del sólido. Para comprobar si éste es el caso, hemos llevado a cabo el reciclaje empleando una mayor cantidad de catalizador (2.3 mol% vs

0.5 mol% en Ru, es decir, 200 mg de sólido en lugar de 43.2 mg). En estas nuevas condiciones, ha sido posible llevar a cabo hasta 11 ciclos catalíticos consecutivos (ver **Figura 12**). Este hecho parece indicar que la estabilidad de la especie activa es relativamente elevada, lo que le permite aguantar un calentamiento prolongado. La limitación proviene más bien del procedimiento utilizado para reciclar el catalizador heterogéneo.



**Figura 12.** Rendimientos en 3-octanona obtenidos en los diferentes ciclos catalíticos. Reacciones llevadas a cabo con **K10-5a-2.5** (2.3 mol% en Ru). Ver detalles en la parte experimental.



### III.-CONCLUSIONES

De todos los hechos descritos en el presente trabajo pueden extraerse las siguientes conclusiones:

- i. Los complejos areno-rutenio(II)  $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-areno})(\text{PTA-Me})]$  (areno =  $\text{C}_6\text{H}_6$  (**5a**), *p*-cimeno (**5b**), 1,3,5- $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$  (**5c**),  $\text{C}_6\text{Me}_6$  (**5d**)) han mostrado ser catalizadores activos en la reacción de isomerización de alcoholes alílicos en compuestos carbonílicos. Su actividad catalítica es función de las características electrónicas y estéricas del ligando  $\eta^6$ -areno unido al centro metálico, siendo el complejo de benceno  $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{PTA-Me})]$  (**5a**) el más activo.
- ii. La generalidad de este proceso promovido por  $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{PTA-Me})]$  (**5a**) ha quedado claramente demostrada al emplear una familia variada de alcoholes alílicos.
- iii. El complejo  $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{PTA-Me})]$  (**5a**) ha sido soportado con éxito en la arcilla Montmorillonita K-10, dando lugar a los catalizadores heterogéneos **K10-5a-x** (**x = 0.7, 1.5, 2.0, 2.5, 3.1**). La velocidad del proceso catalítico es mayor cuanto mayor es la concentración de rutenio en el sólido empleado, excepto en el caso del catalizador que presenta el mayor contenido en rutenio. Posiblemente, en este caso, los complejos organometálicos situados en la superficie del sólido se encuentren demasiado cerca unos de otros, generando impedimentos estéricos alrededor de los centros metálicos, lo que afecta a la actividad catalítica.

- iv. El catalizador más activo, **K10-5a-2.5**, ha presentado una remarcable capacidad para ser reciclado, pudiendo llevarse a cabo hasta 10 ciclos catalíticos consecutivos sin merma en la actividad catalítica.



## IV.-PARTE EXPERIMENTAL

### IV.1.-Condiciones generales.

Todas las reacciones descritas en el presente Trabajo se han llevado a cabo en condiciones de atmósfera de nitrógeno seco, empleando líneas de vacío y técnicas de Schlenk o de tubo sellado convencionales.

El tetrahidrofurano, el dietiléter, el hexano y el tolueno fueron secados a través de un sistema de purificación de disolventes Pure-Solv de Scharlab. El término hexano se refiere a una mezcla de hidrocarburos cuyo punto de ebullición está comprendido entre 50 y 60 °C. El resto de los disolventes utilizados fueron previamente destilados bajo atmósfera de nitrógeno, empleando sodio (1,4-dioxano), hidruro de calcio (acetonitrilo) o el alcóxido de magnesio correspondiente (metanol y etanol) como agentes deshidratantes.

### IV.2.-Técnicas empleadas en la caracterización de los compuestos.

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

**Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN):** Los espectros de resonancia magnética nuclear han sido realizados en espectrómetros BRUKER AV-600 a 600.15 MHz ( $^1\text{H}$ ) o 150.91 ( $^{13}\text{C}$ ), BRUKER AMX-400 a 400.1 MHz ( $^1\text{H}$ ), 100.6 MHz ( $^{13}\text{C}$ ) ó 161.9 MHz ( $^{31}\text{P}$ ), BRUKER DPX-300 y BRUKER AC-300 a 300.1 MHz ( $^1\text{H}$ ),

75.47 MHz ( $^{13}\text{C}$ ) ó 121.44 MHz ( $^{31}\text{P}$ ) empleando tubos de 5 mm de diámetro. Los espectros se han registrado a 18 °C empleando metanol deuterado o agua deuterada. Los valores de los desplazamientos químicos ( $\delta$ ) están expresados en partes por millón (ppm) tomando como referencia externa la señal del tetrametilsilano (TMS) para  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , y de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85%) para  $^{31}\text{P}$ . 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 el presente *Trabajo* se han realizado experimentos DEPT.

**Espectroscopía de infrarrojo (IR):** Los espectros de infrarrojo han sido registrados en un espectrofotómetro Perkin-Elmer 1720-XFT. Todos ellos se han efectuado en estado sólido (pastillas de KBr) recogiendo una zona del espectro comprendida entre 4000 y 400  $\text{cm}^{-1}$ . La intensidad de las bandas de absorción viene indicada entre paréntesis por: d = débil, m = media, f = fuerte, mf = muy fuerte. El error en la determinación de las posiciones de las absorciones es del orden de  $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ .

**Análisis elemental de C, H y N:** Los análisis elementales de C, H y N para los compuestos aquí descritos se han realizado en un microanalizador PERKIN-ELMER 2400.

**Análisis elemental de P y Ru:** La determinación cuantitativa de P y Ru se ha llevado a cabo por ICP-MS. La digestión de las muestras se ha llevado a cabo con  $\text{HNO}_3$ , HF y  $\text{H}_3\text{BO}_3$  en un horno microondas hasta total disolución. El resultado del ataque se diluyó

entonces hasta un volumen de 20 mL con agua ultrapura. Posteriormente, se llevó a cabo una dilución 1:33 (v:v) con HNO<sub>3</sub> al 1 % y se añadió Rh en concentración de 5 ppb como patrón interno. Se midieron las muestras en un aparato ICP-MS Element a media resolución para evitar interferencias poliatómicas. Tanto la preparación de las muestras, como las medidas, han sido realizadas en los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Oviedo.

**Espectrometría de masas (FAB):** Los espectros de masas FAB se han realizado en un espectrómetro VG-Autospec, operando en modo positivo y utilizando alcohol 3-nitrobencílico (NBA) como matriz. Todos los espectros han sido realizados por los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Sevilla.

**Determinación estructural por difracción de rayos X de polvo cristalino:** Las determinaciones estructurales por difracción de rayos X incluidas en este Trabajo han sido llevadas a cabo por los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Oviedo. Las tomas de datos se han realizado empleando el modelo Seifert XDR 3000 T/T.

**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 columnas capilares Supelco Beta-Dex<sup>TM</sup> 120 (30 m de longitud y 0.25 mm de diámetro interno) y HP-INNOWAX (30 m de longitud y 0.25 mm de diámetro interno). Se ha empleado helio como gas portador, trabajando con flujo constante de 4mL/min.

### IV.3.-Preparación de los compuestos de partida.

Todos los reactivos utilizados fueron adquiridos de fuentes comerciales y usados sin posterior purificación a excepción de los complejos metálicos [ $\{\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})(\eta^6\text{-areno})\}_2$ ] (areno =  $\text{C}_6\text{H}_6$  (**4a**), *p*-cimeno (**4b**), 1,3,5- $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$  (**4c**),  $\text{C}_6\text{Me}_6$  (**4d**)),<sup>35</sup> que han sido obtenidos utilizando las metodologías sintéticas descritas en la bibliografía. También se han preparado los siguientes alcoholes alílicos según las metodologías previamente publicadas: 1-fenil-3-buten-2-ol,<sup>56</sup> 1-(3-metoxifenil)-2-propen-1-ol,<sup>57</sup> 1-(4-metoxifenil)-2-propen-1-ol,<sup>58</sup> 1-fenil-3-buten-2-ol,<sup>59</sup> 1-(4-clorofenil)-2-propen-1-ol,<sup>60</sup> 1-(4-fluorofenil)-2-propen-1-ol.<sup>61</sup>

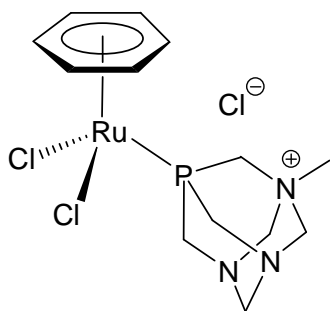
#### IV.3.1-Síntesis del ligando PTA-Me (1).

En un Schlenck acoplado a un refrigerante se introducen, bajo atmosfera inerte, PTA (**2**) (3 g, 19 mmol), 60 mL de acetonitrilo y (3-cloropropil)trimetoxisilano (9 mL, 49.4 mmol). La mezcla de reacción se agita a 85 °C durante 24 h. Transcurrido este tiempo, el sólido blanco formado se separa por decantación, se lava con éter dietílico (3 x 50 mL) y se seca a vacío. Rendimiento: 62% (2.45 g); RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = -84.6$  (s); RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 2.75$  (s, 3H, NMe), 3.79-4.01 (m, 6H,  $\text{PCH}_2\text{N}$ ), 4.34-4.96 (m, 6H,  $\text{NCH}_2\text{N}$ );  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 46.7$  (d,  $^1J_{\text{PC}} = 21.2$ ,  $\text{PCH}_2\text{N}$ ), 50.1 (s, NMe), 56.5 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 32.6$ ,  $\text{PCH}_2\text{N}^+$ ), 69.2 (s,  $\text{NCH}_2\text{N}$ ), 80.1 (s,  $\text{NCH}_2\text{N}^+$ ).

### IV.3.2-Síntesis y caracterización de los complejos areno-rutenio (II) $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-areno})(\text{PTA-Me})]$ (5a-d).

A una suspensión del complejo dímérico  $[\{\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})(\eta^6\text{-areno})\}_2]$  correspondiente (0.5 mmol) en 30 mL de THF, se añade 0.250 g de PTA-Me (1.2 mmol). La mezcla resultante se agita a temperatura ambiente durante 24 h y, transcurrido este tiempo, se reduce el volumen de la disolución hasta aproximadamente 10 mL. La adición de 50 mL de éter dietílico origina la precipitación de un sólido anaranjado o rojizo, que se lava con éter dietílico (3 x 10 mL) y se seca a vacío. La caracterización de los derivados **5a-d** se detalla a continuación:

#### $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{PTA-Me})]$ (5a)



Sólido naranja

Rendimiento: 78%

**IR (KBr):** 442 (m), 579 (d), 569 (f), 743 (f), 812 (f), 834 (f), 897 (f), 929 (f), 982 (f), 1023 (f), 1087 (f), 1124 (f), 1251 (m), 1277 (m), 1301 (f), 1430 (f), 1451 (f), 1509 (d), 2984 (f), 3032 (f)  $\text{cm}^{-1}$ .

**RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ):**  $\delta = -21.3$  (s).

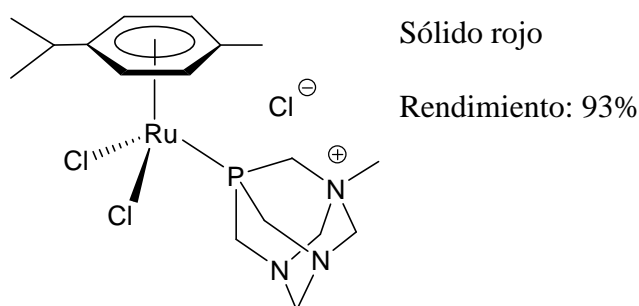
**RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ):**  $\delta = 2.87$  (d, 3H,  $^4J_{\text{PH}} = 2.1$ , NMe), 4.26-5.15 (m, 12H,  $\text{PCH}_2\text{N}$  y  $\text{NCH}_2\text{N}$ ), 5.92 (d, 6H,  $^3J_{\text{PH}} = 0.9$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ):**  $\delta = 48.2$  (s, NMe), 48.4 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 19.6$ ,  $\text{PCH}_2\text{N}$ ), 55.9 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 15.8$ ,  $\text{PCH}_2\text{N}^+$ ), 69.1 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 6.0$ ,  $\text{NCH}_2\text{N}$ ), 80.7 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 3.0$ ,  $\text{NCH}_2\text{N}^+$ ), 88.1 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 3.0$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ).

**Análisis elemental (%):** Teórico para  $\text{RuC}_{13}\text{H}_{21}\text{Cl}_3\text{N}_3\text{P}$  (457.74 g/mol): C (34.11), H (4.62), N (9.18). Encontrado: C (33.98), H (4.73), N (9.03).

**EM (FAB):**  $m/z$  422.0 (100%) [ $\text{M}^+$ ].

**[RuCl $_2$ ( $\eta^6$ -*p*-cimeno)(PTA-Me)] (5b)<sup>37</sup>**



**IR (KBr):** 481 (m), 553 (m), 575 (f), 633 (m), 675 (m), 752 (f), 772 (f), 816 (f), 849 (m), 874 (m), 898 (f), 928 (f), 989 (f), 1147 (d), 1255 (m), 1306 (f), 1366 (d), 1394 (m), 1420 (m), 1457 (m), 3513 (f)  $\text{cm}^{-1}$ .

**RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ):**  $\delta = -22.5$  (s).

**RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ):**  $\delta = 1.24$  (d, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ ,  $\text{CHMe}_2$ ), 2.07 (s, 3H, Me), 2.72 (m, 1H,  $\text{CHMe}_2$ ), 2.86 (s, 3H, NMe), 4.20-5.14 (m, 12H,  $\text{PCH}_2\text{N}$  y  $\text{NCH}_2\text{N}$ ), 5.86-5.89 (m, 4H, CH de *p*-cimeno).

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ):**  $\delta = 15.9$  (s, Me), 19.7 (s,  $\text{CHMe}_2$ ), 29.5 (s,  $\text{CHMe}_2$ ), 46.5 (s, NMe), 46.7 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 18.9$ ,  $\text{PCH}_2\text{N}$ ), 54.0 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 15.9$ ,  $\text{PCH}_2\text{N}^+$ ), 67.8 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 5.5$ ,

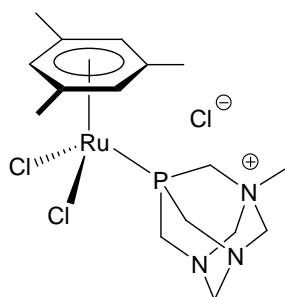
NCH<sub>2</sub>N), 79.0 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 3.3, NCH<sub>2</sub>N<sup>+</sup>), 84.7 y 87.8 (ambos d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 4.9, CH de *p*-cimeno), 96.7 y 106.3 (s, C de *p*-cimeno).

**Análisis elemental (%):** Teórico para RuC<sub>17</sub>H<sub>29</sub>Cl<sub>3</sub>N<sub>3</sub>P (513.84 g/mol): C (39.74), H (5.69), N (8.18). Encontrado: C (39.66), H (5.81), N (8.03).

---

**[RuCl<sub>2</sub>(η<sup>6</sup>-1,3,5-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>3</sub>)(PTA-Me)] (5c)**

---



Sólido naranja

Rendimiento: 81%

**IR (KBr):** 474 (m), 570 (f), 638 (m), 741 (f), 769 (m), 813 (f), 891 (m), 939 (f), 1007 (f), 1314 (f), 1377 (m), 1409 (m), 1451 (f), 1535 (m), 1628 (m), 3343 (f), 3513 (f) cm<sup>-1</sup>.

**RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (CD<sub>3</sub>OD):** δ = -25.4 (s).

**RMN <sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>OD):** δ = 2.22 (s, 9H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>3</sub>), 2.80 (s, 3H, NMe), 4.19-4.70 (m, 6H, PCH<sub>2</sub>N), 4.90-5.10 (m, 6H, NCH<sub>2</sub>N), 5.46 (s, 3H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>3</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (CD<sub>3</sub>OD):** δ = 17.9 (s, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>3</sub>), 47.8 (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 18.9, PCH<sub>2</sub>N), 48.3 (s, NMe), 55.8 (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 15.8, PCH<sub>2</sub>N<sup>+</sup>), 69.2 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 5.3, NCH<sub>2</sub>N), 80.7 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 3.8, NCH<sub>2</sub>N<sup>+</sup>), 85.8 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 3.8, CH de C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>3</sub>), 103.3 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 2.3, C de C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>3</sub>).

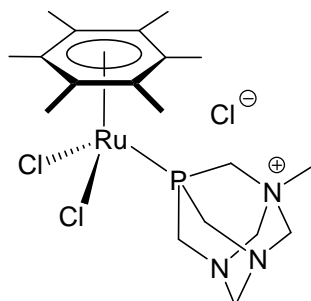
**Análisis elemental (%):** Teórico para RuC<sub>16</sub>H<sub>27</sub>Cl<sub>3</sub>N<sub>3</sub>P (499.82 g/mol): C (38.45), H (5.45), N (8.41). Encontrado: C (38.35), H (5.57), N (8.31).

**EM (FAB):** *m/z* 464.0 (100%) [M<sup>+</sup>].

---

**[RuCl<sub>2</sub>( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>)(PTA-Me)] (5d)**


---



Sólido naranja

Rendimiento: 77%

**IR (KBr):** 574 (m), 754 (m), 813 (m), 897 (m), 930 (m), 982 (m), 1018 (m), 1092 (f), 1130 (m) 1245 (d), 1303 (m), 1389 (m), 1457 (m), 3396 (f), 3513 (f) cm<sup>-1</sup>.

**RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (CD<sub>3</sub>OD):**  $\delta$  = -25.4 (s).

**RMN <sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>OD):**  $\delta$  = 2.01 (d, 18H, <sup>4</sup>J<sub>PH</sub> = 1.1, C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>), 2.68 (d, 3H, <sup>4</sup>J<sub>PH</sub> = 1.9, NMe), 4.01-4.85 (m, 12H, PCH<sub>2</sub>N y NCH<sub>2</sub>N).

**RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (CD<sub>3</sub>OD):**  $\delta$  = 15.0 (s, C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>), 47.0 (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 12.1, PCH<sub>2</sub>N), 47.6 (s, NMe), 55.4 (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 16.6, PCH<sub>2</sub>N<sup>+</sup>), 69.1 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 6.0, NCH<sub>2</sub>N), 80.6 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> 3.0, NCH<sub>2</sub>N<sup>+</sup>), 97.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 1.5, C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>).

**Análisis elemental (%):** Teórico para RuC<sub>19</sub>H<sub>33</sub>Cl<sub>3</sub>N<sub>3</sub>P (541.89 g/mol): C (42.11), H (6.14), N (7.75). Encontrado: C (42.24), H (6.18), N (7.69).

**EM (FAB):** *m/z* 506.1 (100%) [M<sup>+</sup>].

#### IV.4.-Procedimiento para la isomerización de alcoholes alílicos empleando el catalizador 5a.

En un tubo sellado se introducen, bajo atmósfera inerte, el catalizador de rutenio **5a** (41.6 mg, 0.5 mol% en Ru), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (6.9 mg, 1.25 mol%), el alcohol alílico correspondiente (4 mmol) y THF (4 mL). La mezcla de reacción se calienta a 75 °C



durante el tiempo indicado en cada caso. El transcurso de la reacción se ha seguido tomando alícuotas del medio de reacción (aprox. 20  $\mu$ L) que, tras extracción y dilución con diclorometano, se analizaron por cromatografía de gases.

#### **IV.5.-Procedimiento general de preparación de los complejos soportados en la arcilla Montmorillonita K-10**

Previamente a su uso, la arcilla Montmorillonita K-10 ha sido tratada térmicamente, a 110 °C durante 24 h, en una estufa. En un Schlenk bajo atmósfera de nitrógeno, se introduce la cantidad adecuada del complejo **5a** (0.1, 0.2, 0.3, 0.4 y 0.5 mmol), 1 g de Montmorillonita K-10 y 15 mL de diclorometano. La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 4 horas. Transcurrido este tiempo, el sólido se separa por decantación, se lava con diclorometano (3 x 15 mL) y se seca a vacío.

#### **IV.6.-Procedimiento general para la isomerización de alcoholes alílicos empleando los catalizadores heterogéneos.**

En un tubo sellado se introduce, bajo atmósfera inerte, la cantidad adecuada de catalizador soportado (0.5 mol% en Ru),  $K_2CO_3$  (6.9 mg, 1.25 mol%, relación  $K_2CO_3:Ru = 2.5:1$ ), 1-octen-3-ol (4 mmol) y THF (4 mL). La mezcla de reacción se calienta a 75°C durante el tiempo indicado en cada caso. El transcurso de la reacción se ha seguido tomando alícuotas del medio de reacción (aprox. 20  $\mu$ L) que, tras extracción y dilución con diclorometano, se analizaron por cromatografía de gases.

#### **IV.7.-Reciclaje del catalizador K10-5a-2.5 en la isomerización de alcoholes alílicos.**

En un tubo sellado se introducen, bajo atmósfera inerte, la cantidad adecuada del catalizador **K10-5a-2.5** (0.5 ó 2.3 mol% en Ru),  $K_2CO_3$  (2.5 equivalentes por rutenio), 1-octen-3-ol (4 mmol) y THF (4 mL) y se calienta a 75°C hasta finalización del proceso (confirmado por análisis GC de alícuotas). Entonces, se deja enfriar la mezcla de reacción a temperatura ambiente, se separa el sólido por decantación, se lava con hexano (3 x 5 mL) y se seca a vacío. A continuación se añaden THF (4 mL), 1-octen-3-ol (4 mmol) y se calienta a 75°C, y así sucesivamente en cada ciclo.

#### **IV.8.-Métodos cromatográficos empleados para el seguimiento de las reacciones catalíticas.**

Dadas las diferentes propiedades físico-químicas de los alcoholes alílicos empleados, cada sustrato ha requerido la puesta a punto de un método cromatográfico de separación específico. A continuación se detalla cada uno de estos métodos:

**1-octen-3-ol:** *Columna empleada:* Columna capilar Supelco Beta-Dex<sup>TM</sup> 120.  
*Programa de temperatura:* Isoterma a 100°C de 5 minutos de duración. *Tiempos de retención:*  $t_R$  (1-octen-3-ol) = 4.13 minutos;  $t_R$  (3-octanona) = 3.06 minutos.

**1-hepten-3-ol:** *Columna empleada:* Columna capilar Supelco Beta-Dex<sup>TM</sup> 120.  
*Programa de temperatura:* Isoterma a 90°C de 5 minutos de duración. *Tiempos de retención:*  $t_R$  (1-hepten-3-ol) = 3.70 minutos;  $t_R$  (3-heptanona) = 2.26 minutos.

**1-hexen-3-ol:** *Columna empleada:* Columna capilar Supelco Beta-Dex<sup>TM</sup> 120.  
*Programa de temperatura:* Isoterma a 90°C de 3 minutos de duración. *Tiempos de retención:*  $t_R$  (1-hexen-3-ol) = 2.28 minutos;  $t_R$  (3-hexanona) = 1.70 minutos.

**1-penten-3-ol:** *Columna empleada:* Columna capilar Supelco Beta-Dex<sup>TM</sup> 120. *Programa de temperatura:* Isoterma a 75°C durante 3 minutos de duración. *Tiempos de retención:*  $t_R$  (1-penten-3-ol) = 2.20 minutos;  $t_R$  (3-pentanona) = 1.64 minutos.

**3-buten-2-ol:** *Columna empleada:* Columna capilar Supelco Beta-Dex<sup>TM</sup> 120. *Programa de temperatura:* Se parte inicialmente de una isoterma a 50°C durante 2 minutos, y luego se aumenta la temperatura del horno hasta 90°C empleando una rampa de 20°C/minuto. *Tiempos de retención:*  $t_R$  (3-buten-2-ol) = 3.55 minutos;  $t_R$  (2-butanona) = 2.28 minutos.

**2-propen-1-ol:** *Columna empleada:* Columna capilar HP-INNOWAX. *Programa de temperatura:* Isoterma a 40°C durante 5 minutos. *Tiempos de retención:*  $t_R$  (2-propen-1-ol) = 2.81 minutos;  $t_R$  (propanal) = 1.39 minutos.

**1-fenil-2-propen-1-ol:** *Columna empleada:* Columna capilar Supelco Beta-Dex<sup>TM</sup> 120. *Programa de temperatura:* Isoterma a 170°C durante 3 minutos. *Tiempos de retención:*  $t_R$  (1-fenil-2-propen-1-ol) = 1.88 minutos;  $t_R$  (1-fenil-1-propanona) = 1.67 minutos.

**1-(3-metoxifenil)-2-propen-1-ol:** Columna capilar Supelco Beta-Dex<sup>TM</sup> 120. *Programa de temperatura:* Isoterma a 170°C durante 5 minutos de duración. *Tiempos de retención:*  $t_R$  (1-(3-metoxifenil)-2-propen-1-ol) = 2.89 minutos;  $t_R$  (1-(3-metoxifenil)-1-propanona) = 2.20 minutos.

**1-(4-metoxifenil)-2-propen-1-ol:** Columna capilar Supelco Beta-Dex<sup>TM</sup> 120. *Programa de temperatura:* Isoterma a 170°C durante 6 minutos de duración. *Tiempos de retención:*  $t_R$  1-(4-metoxifenil-2-propen-1-ol) = 4.39 minutos;  $t_R$  1-(4-metoxifenil-1-propanona) = 3.37.

**1-(4-clorofenil)-2-propen-1-ol:** Columna capilar Supelco Beta-Dex<sup>TM</sup> 120. *Programa de temperatura:* Isoterma a 170°C durante 4 minutos de duración. *Tiempos de retención:*  $t_R$  1-(4-clorofenil)-2-propen-1-ol) = 2.9 minutos;  $t_R$  1-(4-clorofenil)-2-propanona) = 2.2 minutos.

**1-naftil-2-propen-1-ol:** Columna capilar Supelco Beta-Dex<sup>TM</sup> 120. *Programa de temperatura:* Isoterma a 180°C durante 3 minutos, y luego se aumenta la temperatura del horno hasta 220°C empleando una rampa de 10°C/minuto. *Tiempos de retención:*  $t_R$  (1-naftil-2-propen-1-ol) = 4.91 minutos;  $t_R$  (1-naftil-1-propanona) = 4.11 minutos.

**1-(4-fluorofenil)-2-propen-1-ol:** Columna capilar Supelco Beta-Dex<sup>TM</sup> 120. *Programa de temperatura:* Isoterma a 170°C durante 9 minutos de duración. *Tiempos de retención:*  $t_R$  (1-(4-fluorofenil)-2-propen-1-ol) = 7.53 minutos;  $t_R$  (1-(4-fluorofenil)-1-propanona) = 6.71 minutos.

**1-(2-furil)-2-propen-1-ol:** Columna capilar Supelco Beta-Dex<sup>TM</sup> 120. *Programa de temperatura:* Isoterma a 40°C durante 2 minutos de duración, y luego se aumenta la temperatura del horno hasta 120°C empleando una rampa de 20 °C/minuto.. *Tiempos de retención:*  $t_R$  (1-(2-furil)-2-propen-1-ol) = 8.58 minutos;  $t_R$  (1-(2-furil)-2-propanona) = 7.40 minutos.

## V.-REFERENCIAS Y NOTAS

---

<sup>1</sup> (a) Anastas, P. T.; Williamson, T. C. *Green Chemistry: Designing Chemistry for Environment*, ACS Symposium Series, Washington D. C., **1996**; (b) Anastas, P. T.; Warner, J. C. *Green Chemistry Theory and Practice*, Oxford University Press, Oxford, **1998**; (c) Matlack, A. S. *Introduction to Green Chemistry*, Marcel Dekker, New York, **2001**; (d) Lancaster, M. *Handbook of Green Chemistry and Technology*, Clark, J. H.; Macquarrie, D. J. Eds., Blackwell Publishing, Abingdon, **2002**.

<sup>2</sup> (a) Trost, B. M. *Science* **1991**, *254*, 1471; (b) Trost, B. M.; Fredericksen, M. U.; Rudd, M. T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6630; (c) Sheldon, R. A. *Chem. Commun.* **2008**, 3352.

<sup>3</sup> Ver, por ejemplo: (a) Cadierno, V.; Crochet, P.; Gimeno, J. *Synlett* **2008**, 1105; (b) Cadierno, V.; Crochet, P. *Curr. Org. Synth.* **2008**, *5*, 343; (c) Cadierno, V.; Crochet, P.; García-Garrido, S. E.; Gimeno, J. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 4015.

<sup>4</sup> Revisiones cubriendo esta transformación catalítica: (a) van der Drift, R. C.; Bouwman, E.; Drent, E. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *650*, 1; (b) Uma, R.; Crévisy, C.; Grée, R. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 27; (c) Mantilli, L.; Mazet, C. *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 341; (d) Ahlsten, N.; Martín-Matute, B. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 1660; (e) Lorenzo-Luis, P.; Romerosa, A.; Serrano-Ruiz, M. *ACS Catal.* **2012**, *2*, 1079; (f) García-Álvarez, J.; García-Garrido, S. E.; Crochet, P.; Cadierno, V. *Curr. Top. Catal.* **2012**, en imprenta.

<sup>5</sup> Cabe señalar que los alcoholes alílicos también pueden sufrir otros tipos de isomerizaciones, como, por ejemplo, la 1,3-transposición del grupo hidroxilo. Ver, por ejemplo: (a) Wang, D.; Chen, D.; Haberman, J. X.; Li, C. J. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 5129; (b) Morrill, C.; Beutner, G. L.; Grubbs, R. H. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 7813.

<sup>6</sup> Ejemplos recientes de catalizadores de rutenio han sido descritos en: (a) Lastra-Barreira, B.; Díez, J.; Crochet, P. *Green Chem.* **2009**, *11*, 1681; (b) Batuecas, M.; Esteruelas, M. A.; García-Yebra, C.; Oñate, E. *Organometallic* **2010**, *29*, 2166; (c) González, B.; Lorenzo-Luis, P.; Serrano-Ruíz, M.; Papp, E.; Fekete, M.; Csepke, K.; Ösz, K.; Kathó, A.; Joó, F.; Romerosa, A. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2010**, *326*, 15; (d) Azua, A.; Sanz, S.; Peris, E. *Organometallics* **2010**, *29*, 3661; (e) Pontes da Costa, A.; Mata, J. A.; Royo, B.; Peris, E. *Organometallics* **2010**, *29*, 1832; (f) Liu, P. N.; Ju, K. D.; Lau, C. P. *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 275; (g) García-Álvarez, J.; Gimeno, J.; Suárez, F. J. *Organometallics* **2011**, *30*, 2893; (h) Bizet, V.; Pannecoucke, X.; Renaud, J.-L.; Cahard, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6467; (i) Putignano, E.; Bossi, G.; Rigo, P.; Baratta, W. *Organometallics* **2012**, *31*, 1133; (j) Wu, R.; Beauchamps, M. G.; Laquidara, J. M.; Sowa, J. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2106.

<sup>7</sup> Para ejemplos recientes de catalizadores de rodio, ver: (a) Leung, D. H.; Bergman, R. G.; Raymond, K. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2746; (b) Ahlsten, N.; Lundberg, H.; Martín-Matute, B. *Green Chem.* **2010**, *12*, 1628.

<sup>8</sup> Para ejemplos recientes de catalizadores de hierro, ver: Cuperly, D.; Crévisy, C.; Grée, R. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 6392.

<sup>9</sup> Para ejemplos recientes de catalizadores de iridio, ver: (a) Mantilli, L.; Mazet, C. *Chimia*, **2009**, *63*, 35; (b) Mantilli, L.; Gérard, D.; Torche, S.; Besnard, C.; Mazet, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5143; (c) Mantilli, L.; Mazet, C. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 4141; (d) Mantilli, L.; Mazet, C. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 445; (e) Mantilli, L.; Gérard, D.; Torche, S.; Besnard, C.; Mazet, C. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 12736; (f) Mantilli, L.; Gérard, D.; Torche, S.; Besnard, C.; Mazet, C. *Pure Appl. Chem.* **2010**, *82*, 1461; (g) Quintard, A.; Alexakis, A.; Mazet, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2354.

---

<sup>10</sup> Para estudios mecanísticos, ver: (a) Hendrix, W. T.; Cowherd, F. G.; von Rosenberg, J. L. *Chem. Commun.* **1968**, 97; (b) McGrath, D. V.; Grubbs, R. H. *Organometallics* **1994**, *13*, 224; (c) Branchadell, V.; Crévisy, C.; Grée, R. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2062; (d) Cadierno, V.; García-Garrido, S. E.; Gimeno, J.; Varela-Álvarez, A.; Sordo, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1360; (e) Ahlsten, N.; Martín-Matute, B. *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 2657; (f) Varela-Álvarez, A.; Sordo, J. A.; Piedra, E.; Nebra, N.; Cadierno, V.; Gimeno, J. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 10583; (g) Bellarosa, L.; Díez, J.; Gimeno, J.; Lledós, A.; Suárez, F. J.; Ujaque, G.; Vicent, C. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 7749.

<sup>11</sup> (a) Bartoszewicz, A.; Martín-Matute, B. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1749; (b) Fehr, C.; Magpantay, I.; Saudan, L.; Sommer, H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 6153; (c) Wang, P. X.; Jiang, T.; Berberich, D. W. *Int. Pat. Appl.* WO 2010/118271, **2010**; (d) Bouziane, A.; Régnier, T.; Carreaux, F.; Carboni, B.; Bruneau, C.; Renaud, J.-L. *Synlett* **2010**, 207.

<sup>12</sup> Sabitha, G.; Nayak, S.; Bhikshapathi, M.; Yadav, Y. S. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 382.

<sup>13</sup> Tanaka, N.; Suzuki, T.; Matsumura, T.; Hosoya, Y.; Nakada, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2580.

<sup>14</sup> La fase orgánica de estos medios bifásicos puede estar constituida únicamente por el sustrato, o por el sustrato y un disolvente orgánico.

<sup>15</sup> Ver por ejemplo: (a) Cornils, B.; Herrmann, W. A. *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis: Concepts and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**; (b) Clark, J. H.; Taverner, S. J. *Org. Process Res. Dev.* **2007**, *11*, 149; (c) Kerton, F. M. *Alternative Solvents for Green Chemistry*, RSC Publishing, Cambridge, **2009**; (d) Lindström, U. M. *Organic Reactions in Water: Principles, Strategies and Applications*, Blackwell Publishing, Oxford, **2007**; (e) Shaughnessy, K. H. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 643; (f)

- Horváth, I. T.; Joó, F. *Aqueous Organometallic Catalysis*, Kluwer, Dordrecht, **2011**;
- (g) Simon, M.-O.; Li, C.-J. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1415.
- <sup>16</sup> (a) Cadierno, V.; García-Garrido, S. E.; Gimeno, J. *Chem. Commun.* **2004**, 232; (b) Cadierno, V.; Crochet, P.; García-Garrido, S. E.; Gimeno, J. *Curr. Org. Chem.* **2006**, *10*, 165.
- <sup>17</sup> Crochet, P.; Díez, J.; Fernández-Zúmel, M. A.; Gimeno, J. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 93.
- <sup>18</sup> *Recoverable and Recyclable Catalysts*, Benaglia, M. Ed., Wiley, Chichester, **2009**.
- <sup>19</sup> (a) Servin, P.; Laurent, R.; Gonsalvi, L.; Tristany, M.; Peruzzini, M.; Majoral, J.-P.; Caminade, A.-M. *Dalton Trans.* **2009**, 4432; (b) Servin, P.; Laurent, R.; Dib, H.; Gonsalvi, L.; Peruzzini, M.; Majoral, J.-P.; Caminade, A.-M. *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 3876.
- <sup>20</sup> Corkum, E. G.; Kalapugama, S.; Hass, M. J.; Bergens, S. H. *RSC Adv.* **2012**, *2*, 3473.
- <sup>21</sup> (a) Zharmagambetova, A. K.; Ergozhin, E. E.; Sheludyakov, Y. L.; Mukhamedzhanova, S. G.; Kurmanbayeva, I. A.; Selenova, B. A.; Utkelov, B. A. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, *177*, 165; (b) Musolino, M. G.; de Maio, P.; Donato, A.; Pietropaolo, R. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *208*, 219.
- <sup>22</sup> (a) Sadeghmoghaddam, E.; Gaïeb, K.; Shon, Y.-S. *Appl. Catal. A: Gen.* **2011**, *405*, 137; (b) Sadeghmoghaddam, E.; Lam, C.; Choi, D.; Shon, Y.-S. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 307.
- <sup>23</sup> García-Garrido, S. E.; Francos, J.; Cadierno, V.; Basset, J.-M.; Polshettiwar, V. *ChemSusChem* **2011**, *4*, 104.
- <sup>24</sup> Sahoo, S.; Lundberg, H.; Edén, M.; Ahlsten, N.; Wan, W.; Zou, X.; Martín-Matute, B. *ChemCatChem* **2012**, *4*, 243.



- <sup>25</sup> Luan, Z.; Hartmann, M.; Zhao, D.; Zhou, W.; Kevan, L. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 1621.
- <sup>26</sup> Stanfest-Hauser, C. M.; Lummerstorfer, T.; Schmid, R.; Kirchner, K.; Hoffmann, H.; Puchberger, M. *Monast. Chem.* **2003**, *134*, 1167.
- <sup>27</sup> Kim, J. W.; Koike, T.; Kotani, M.; Yamaguchi, K.; Mizuno, N. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 4104.
- <sup>28</sup> Ver, por ejemplo: (a) García, J. I.; López-Sánchez, B.; Mayoral, J. A.; Pires, E.; Villalba, I. *J. Catal.* **2008**, *258*, 378; (b) Fraile, J. M.; García, J. I.; Jiménez-Osos, G.; Mayoral, J. A.; Roldan, M. *Organometallics* **2008**, *27*, 2246.
- <sup>29</sup> Ver, por ejemplo: (a) Segarra, A. M.; Guirado, F.; Claver, C.; Fernández, E. *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, *14*, 1611; (b) Segarra, A. M.; Guerrero, R.; Claver, C.; Fernández, E. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 191.
- <sup>30</sup> Daigle, D. J. *Inorg. Synth.* **1998**, *32*, 40.
- <sup>31</sup> (a) Phillips, A. D.; Gonsalvi, L.; Romerosa, A.; Vizza, F.; Peruzzini, M. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 955; (b) Bravo, J.; Bolaño, S.; Gonsalvi, L.; Peruzzini, M. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 555; (c) Gonsalvi, L.; Peruzzini, M. en *Phosphorus Compounds, Catalysis by Metal Complexes*; Springer Science, Berlín, **2011**.
- <sup>32</sup> (a) Daigle, D. J.; Pepperman, A. B.; Boudreaux, G. *J. Heterocycl. Chem.* **1974**, *11*, 1085; (b) Daigle, D. J.; Pepperman, A. B. *J. Heterocycl. Chem.* **1975**, *12*, 579; (c) Pruchnik, F. P.; Smolenski, P. *Appl. Organomet. Chem.* **1999**, *13*, 829.
- <sup>33</sup> Este proceso de ruptura C-C se ha descrito anteriormente para ligandos de tipo PTA-R con contraniones ioduro. Ver: Kirillov, A. M.; Smolenski, P.; Haukka, M.; Guedes da Silva, M. F.; Pombeiro, A. J. L. *Organometallics* **2009**, *28*, 1683.

<sup>34</sup> Para revisiones sobre la química de los derivados areno-rutenio(II), ver: (a) Le Bozec, H.; Touchard, D.; Dixneuf, P. H. *Adv. Organomet. Chem.* **1989**, *29*, 163; (b) Bennett, M. A. en *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Abel, E. W.; Stone, F. G. A.; Wilkinson, G. Eds., Elsevier: Oxford, **1995**, Vol. 7, 473; (c) Gimeno, J.; Cadierno, V.; Crochet, P. en *Comprehensive Organometallic Chemistry III*, Crabtree, R. H.; Mingos, D. M. P. Eds., Elsevier: Oxford, **2006**, Vol. 6, 466; (d) Adams, J. R.; Bennett, M. A. *Adv. Organomet. Chem.* **2006**, *54*, 293; (e) Therrien, B. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 493.

<sup>35</sup> (a) Bennett, M. A.; Smith, A. K. *J. Chem. Soc.* **1974**, 233; (b) Bennett, M. A.; Huang, T. N.; Matheson, T. W.; Smith, A. K. *Inorg. Synth.* **1982**, *21*, 74; (c) Hull, J. W.; Gladfelter, W. L. *Organometallics* **1984**, *3*, 605.

<sup>36</sup> Debemos hacer notar que, la coordinación del ligando PTA a través de alguno de sus átomos de nitrógeno también es posible, pero muy poco común. Ver, por ejemplo: (a) Lidrissi, C.; Romerosa, A.; Saoud, M.; Serrano-Ruiz, M.; Gonsalvi, L.; Peruzzini, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2568; (b) Frost, B. J.; Bautista, C. M.; Huang, R.; Shearer, J. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 3481; (c) Mohr, F.; Falvello, L. R.; Laguna, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 3152.

<sup>37</sup> El derivado  $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{PTA-Me})]$  (**5b**) ya se había descrito anteriormente en la bibliografía. No obstante, como no había sido caracterizado de forma completa, su síntesis y sus datos espectroscópicos se incluyen en esta Memoria. Ver: (a) Gossens, C.; Dorcier, A.; Dyson, P. J.; Rothlisberger, U. *Organometallics* **2007**, *26*, 3969; (b) Dorcier, A.; Dyson, P. J.; Gossens, C.; Rothlisberger, U.; Scopelliti, R.; Tavernelli, I. *Organometallics* **2005**, *24*, 2114.

---

<sup>38</sup> Ver, por ejemplo: Díaz-Alvarez, A. E.; Crochet, P.; Zablocka, M.; Duhayon, C.; Gimeno, J.; Majoral, J. P. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 1671.

<sup>39</sup> La gran mayoría de los catalizadores desarrollados para promover la isomerización de alcoholes alílicos son inactivos en ausencia de base, sobre todo si la reacción se lleva a cabo en un medio orgánico. Los estudios teóricos (DFT) sobre el mecanismo de reacción sugieren que la especie activa del proceso es un complejo alcóxido generado a partir del alcohol alílico desprotonado y el precursor metálico. Ver referencia 10.

<sup>40</sup> La alta densidad de carga del catión litio, y en menor medida la del catión sodio, les confiere un alto poder de polarización. En consecuencia, los compuestos de litio y de sodio presentan un carácter iónico menor que sus análogos de potasio y cesio. Por lo tanto, en disolución se encontrarán menos disociados y serán menores las concentraciones de los aniones  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  ó  ${}^t\text{BuO}^-$ .

<sup>41</sup> TOF es la abreviatura de la expresión inglesa “TurnOver Frequency”. El valor de TOF, que da una idea de la velocidad con la que opera un catalizador, se calcula según la siguiente expresión:  $\text{TOF} = [(\text{moles producto}/\text{moles catalizador})/\text{tiempo}]$  y se expresa en unidad de tiempo<sup>-1</sup> (Ej:  $\text{h}^{-1}$ ,  $\text{min}^{-1}$ , etc.).

<sup>42</sup> Es bien conocido que la densidad electrónica de los ligandos arenos aumenta con el número de sustituyentes. Este hecho se ha puesto de manifiesto, en particular, a través de estudios del comportamiento electroquímico de diferentes complejos arenorutenio(II). Ver, por ejemplo: (a) Devanne, D.; Dixneuf, P. H. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *390*, 371; (b) Bhalla, R.; Boxwell, C. J.; Duckett, S. B.; Dyson, P. J.; Humphrey, D. G.; Steed, J. W.; Suman, P. *Organometallics* **2002**, *21*, 924; (c) Cadierno, V.; Crochet, P.; García-Álvarez, J.; García-Garrido, S. E.; Gimeno, J. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *663*, 32.

<sup>43</sup> Cadierno, V.; Crochet, P.; García-Garrido, S. E.; Gimeno, J. *Dalton Trans.* **2004**, 3635.

<sup>44</sup> (a) Takai, Y.; Kitaura, R.; Nakatani, E.; Onishi, T.; Kurosawa, H. *Organometallics* **2005**, *24*, 4729; (b) Martín-Matute, B.; Bogár, K.; Edin, M.; Kaynak, F. B.; Bäckvall, J.-E. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 5832; (c) Campos-Malpartida, T.; Fekete, M.; Joó, F.; Kathó, A.; Romerosa, A.; Saoud, M.; Wojtków, W. *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 468. Ver también la referencia 10d.

<sup>45</sup> La formación de complejos carbonilo por decarbonilación de los aldehídos en las condiciones catalíticas se ha demostrado en el caso del catalizador zwitteriónico [Rh( $\eta^4$ -COD)(sulfos)] (sulfos =  $\kappa^3$ -P,P,P-(PPh<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>), que progresivamente se transforma en la especie dicarbonilo [Rh(CO)<sub>2</sub>(sulfos)] catalíticamente inactiva. Ver: Bianchini, C.; Meli, A.; Oberhauser, W. *New J. Chem.* **2001**, *25*, 11.

<sup>46</sup> Crochet, P.; Fernández-Zúmel, M. A.; Gimeno, J.; Scheele, M. *Organometallics* **2006**, *25*, 4846.

<sup>47</sup> Es decir, la pendiente de la tangente a la curva conversión = f(t) aumenta cuando el tiempo varia de t = 0 min hasta t = 17 min.

<sup>48</sup> Los periodos de inducción también se observan cuando los procesos son autocatalíticos. Es decir, cuando el producto formado actúa directamente como catalizador o se une a la especie activa aumentando su eficiencia.

<sup>49</sup> Ver por ejemplo: (a) Yu, W.; Liu, M.; Liu, H.; Zheng, J. *Colloid Interf. Sci.* **1999**, *201*, 218; (b) Roucoux, A.; Schulz, J.; Patin, H. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3778.

<sup>50</sup> Widergren, J. A.; Finke, R. G. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *198*, 317.

<sup>51</sup> La composición de la Montmorillonita puede variar en función de la proveniencia. En el presente caso, la Montmorillonita denominada K10 ha sido adquirida en Sigma-

---

Aldrich. Su composición química es la siguiente: SiO<sub>2</sub> (73.0 %), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (14.0 %), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2.7 %) CaO (0.2 %), MgO (1.1 %), Na<sub>2</sub>O (0.6 %), K<sub>2</sub>O (1.9 %). Su superficie específica es de 220 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>.

<sup>52</sup> Para el cálculo del porcentaje en masa máximo teórico de rutenio, se ha considerado que la totalidad del derivado organometálico, incluyendo tanto el anión como el catión, se ha incorporado a la arcilla y que la totalidad de los aniones y cationes presentes inicialmente en la montmorillonita se mantienen. También se supone que las moléculas de agua localizadas entre las capas de la arcilla no han sido eliminadas durante el proceso y que no se ha incorporado ninguna molécula de disolvente en la estructura.

<sup>53</sup> Para una relación molar Ru/P de 1/1 la relación de masa Ru/P es de 101.07 g.mol<sup>-1</sup>/30.97 g.mol<sup>-1</sup> es decir 3.3.

<sup>54</sup> Ver, por ejemplo: (a) Chin, C. S.; Lee, B.; Yoo, I.; Kwon, T.-H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 581; (b) Valli, V. L. K.; Alper, H. *Chem. Mater.* **1995**, 7, 359; (c) Claver, C.; Fernández, E.; Margalef-Català, R.; Medina, F.; Salagre, P.; Sueiras, J. E. *J. Catal.* **2001**, 201, 70.

<sup>55</sup> Ver, por ejemplo: van Heerbeek, R.; Kamer, P. C. J.; van Leeuwen, P.; Reek, J. N. H. *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3717.

<sup>56</sup> Chojnacka, A.; Obara, R.; Wawrzeńczyk, C. *Tetrahedron: Asymmetry* **2007**, 18, 101.

<sup>57</sup> Schmidt, B. *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 7672.

<sup>58</sup> Laabs, S.; Münch, W.; Bats, J. W.; Nubbmeyer, U. *Tetrahedron* **2002**, 58, 1317.

<sup>59</sup> Gurjar, M. K.; Yakambram P. *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 3633.

<sup>60</sup> Speare, D. M.; Fleming, S. M.; Beckett, M. N.; Li, J.J.; Bugg, T. D. H. *Org. Biomol. Chem.* **2004**, 2, 2942.

<sup>61</sup> Marion, N.; Gealageas, R.; Nolan, S. P. *Org. Lett.* **2007**, 9, 2653.