

PAPER

[View Article Online](#)

[View Journal](#) | [View Issue](#)



Check for updates

Cite this: *Catal. Sci. Technol.*, 2023,  
13, 3682

## Aza-Claisen rearrangement as a key step in synthesis of specialised anilines used in the production of efficient ethenolysis catalysts†

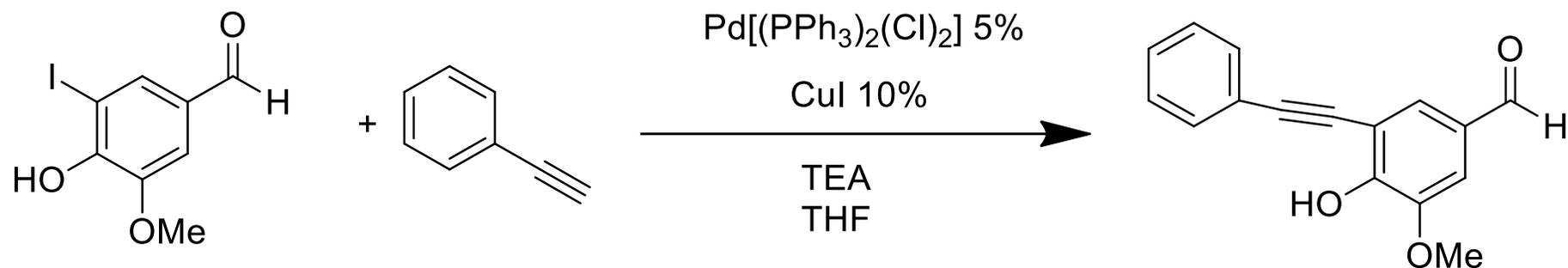
Adrian Sytniczuk,  Filip Struzik,  Vishal Purohit,   
Karol Grela  and Anna Kajetanowicz \*

---

Santiago Armando Rubio Garza

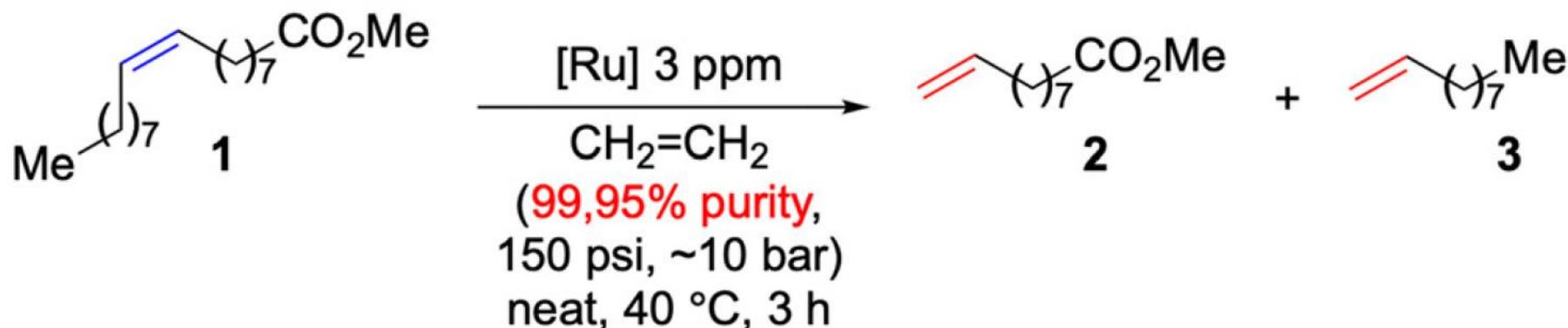
# Un poco de contexto

- Si bien es de conocimiento común que los metales nobles utilizados en la catálisis homogénea, como el rodio, el paladio, el rutenio y el iridio, son costosos, mucha menos gente se da cuenta de que los ligandos orgánicos que forman parte de estos complejos también pueden ser muy caros, a menudo más que el propio metal.



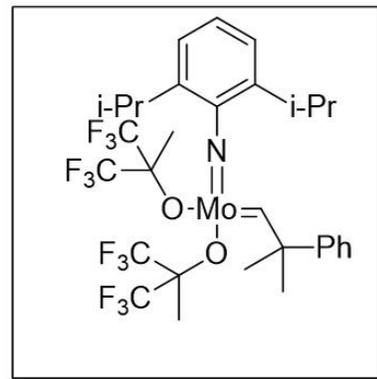
# La etenólisis

- la reacción entre etileno y una olefina interna, una variante de la reacción de metátesis cruzada, que permite la síntesis de varios productos útiles, lo que la convierte en un área de interés tanto para la academia como para la industria

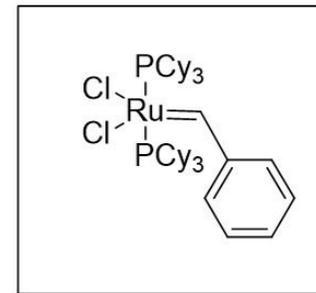


# Problemas que tienen los catalizadores

- Uno de los sustratos más comunes utilizados en el proceso, son materias primas valiosas utilizadas en la producción de lubricantes, surfactantes y plastificantes, entre otras cosas.
- La etenólisis se llevaba a cabo en presencia de sistemas catalíticos no definidos basados en tungsteno o rutenio y estaño, pero hoy en día se utilizan principalmente complejos de molibdeno, tungsteno o rutenio bien definidos.
- Los complejos tipo Schrock exhiben alta estabilidad frente al etileno, pero son altamente sensibles a la humedad y al oxígeno, lo que dificulta su manipulación y limita su aplicación industrial. Por otro lado, los complejos de rutenio, aunque menos susceptibles a factores atmosféricos, tienden a descomponerse en presencia de etileno, generando compuestos que catalizan la migración/isomerización no deseada del doble enlace.



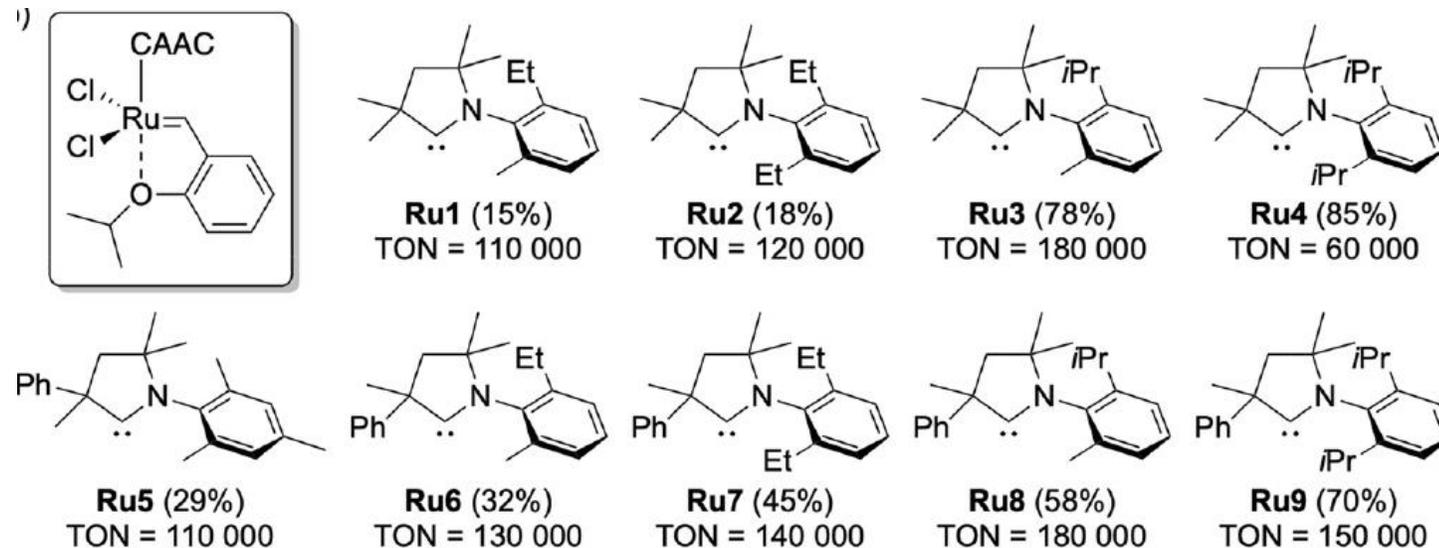
Catalizador de Schrock



Catalizador de Grubbs 1ra gen

# Alternativas

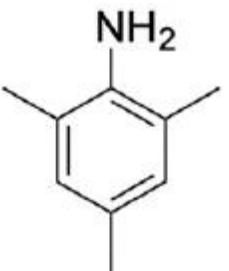
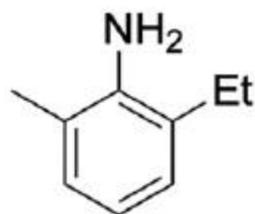
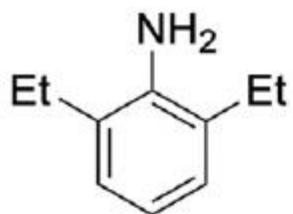
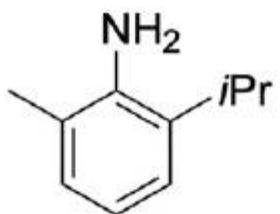
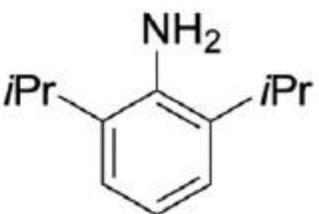
- El desarrollo de Bertrand de carburos cíclicos (alquil)(amino) y su aplicación como ligandos privilegiados para los catalizadores de etenólisis de rutenio pareció ser un avance
- los complejos resultantes son mucho menos sensibles al etileno, debido a la estabilidad del rutenaciclo frente a la  $\beta$ -eliminación.



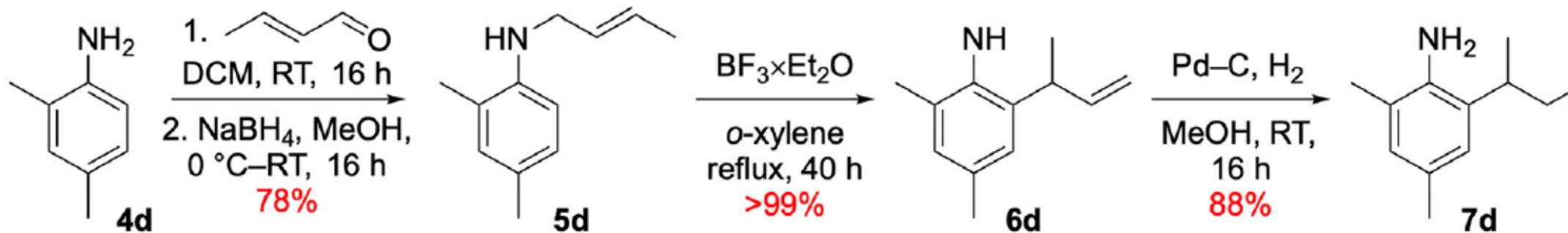
Sytniczuk A. ; Struzik F. ; Purohit V. ;  
Grela K. and Kajetanowicz A. *Catal.*  
*Sci. Technol.*, **2023**, 13, 3682

# Desventajas

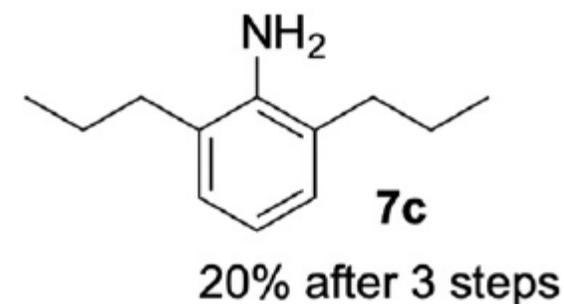
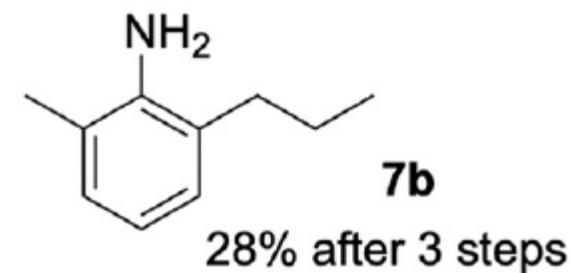
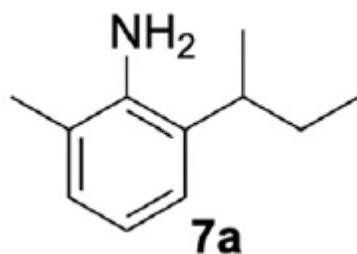
- La ventaja adicional de los ligandos CAAC derivados de 2-isopropil-6-metilanilina es el rendimiento relativamente bueno de los complejos de Ru correspondientes. Desafortunadamente, esta anilina específica es significativamente más cara que otras anilinas

					
	98% (purity) 100 mL, 40€	98% (purity) 100 g, 24€	98% (purity) 100 mL, 50€	purity not reported 1 g, 166€	90% (purity) 100 mL, 45€
	>99% (purity) 100 mL, 30€	98% (purity) 500 mL, 122€	98% (purity) 100 mL, 24€	—	90% (purity) 100 mL, 20€

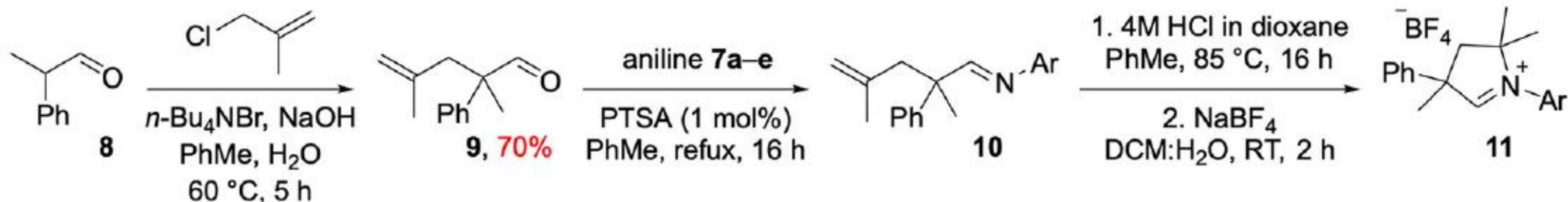
# Propuesta sintética



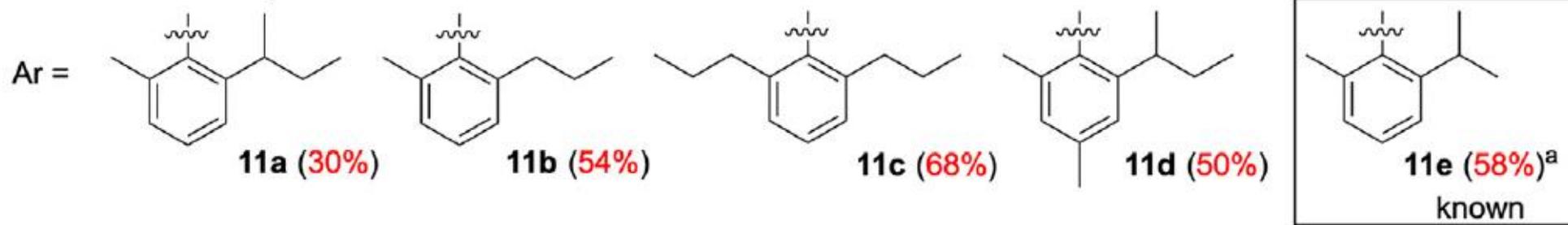
**Overall yield 68%**  
**No column chromatography**  
**Purified only by distillation**  
**14.7 g of pure product obtained (83 mmol)**



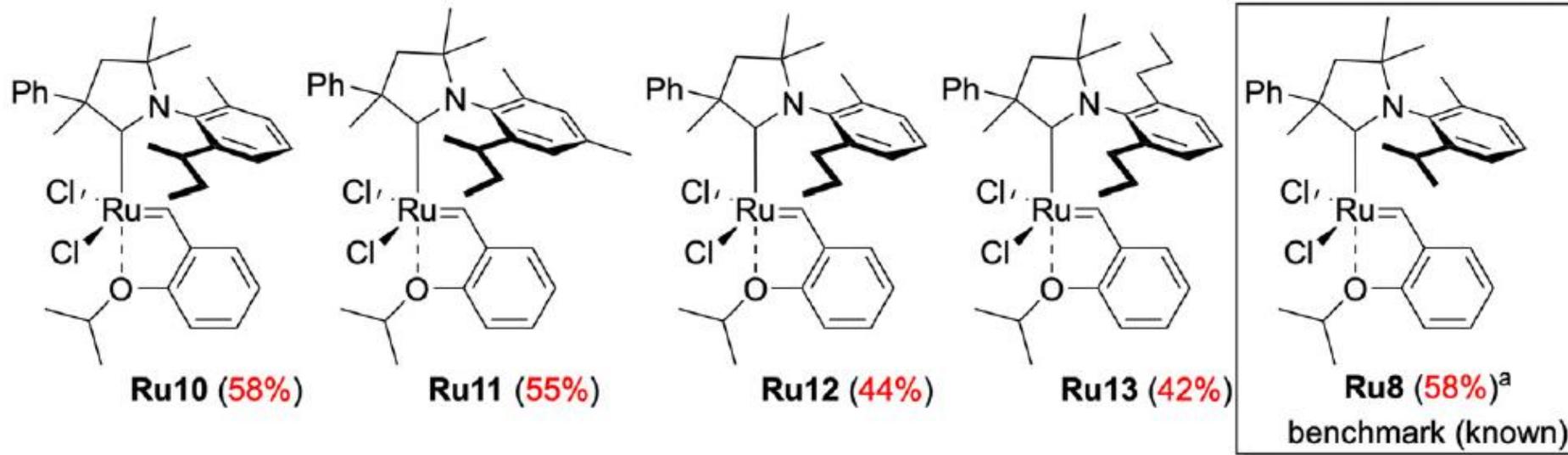
# Síntesis de sales de aldiminio. Precursores de ligandos CAAC.



Yields after three steps



# Síntesis de complejos de tipo Hoveyda–Grubbs basados en CAAC



# Resultados

**Table 1** Ethenolysis of methyl oleate (**1**) in the presence of CAAC-based complexes



Entry	Catalyst	Conversion [%]	Selectivity [%]	Yield [%]	TON <sup>a</sup>
1	<b>Ru8</b>	53	96	51	170 000
2	<b>Ru10</b>	61	95	58	<b>192 000</b>
3	<b>Ru11</b>	60	93	56	<b>186 000</b>
4	<b>Ru12</b>	44	89	39	132 000
5	<b>Ru13</b>	35	92	33	108 000

# Conclusiones

- Demostraron que la secuencia sintética aplicada es un método conveniente y eficiente para la síntesis de análogos económicos de la 2-isopropil-6-metilanilina y utilizarse en la preparación de precursores de carbenos cíclicos (alquil)(amino) y complejos de rutenio basados en ellos.
- Los complejos sintetizados obtuvieron un mejor resultado que los catalizadores comerciales
- Otros análogos hechos a partir de las anilinas obtenidas por aza-Claisen, proporcionaron una buena actividad en la etenólisis