

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **227609**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **401631**

(51) Int.Cl.  
**C07F 15/00 (2006.01)**  
**B01J 31/22 (2006.01)**

(22) Data zgłoszenia: **15.11.2012**

---

(54) **Nowe kompleksy rutenu, sposób ich wytwarzania oraz ich zastosowanie**

---

(43) Zgłoszenie ogłoszono:  
**26.05.2014 BUP 11/14**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:  
**31.01.2018 WUP 01/18**

(73) Uprawniony z patentu:  
**APEIRON SYNTHESIS SPÓŁKA AKCYJNA,  
Wrocław, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:  
**STEFAN CZARNOCKI, Szańków, PL**  
**KAROL GRELA, Warszawa, PL**

(74) Pełnomocnik:  
**rzec. pat. Krzysztof Kiciak**

---

**PL 227609 B1**

## Opis wynalazku

Wynalazek dotyczy nowych kompleksów rutenu, sposobu ich wytwarzania oraz zastosowania jako pre(katalizatorów) w reakcji metatezy olefin. Wynalazek ten znajduje zastosowanie w polimeryzacji olefin oraz w szeroko rozumianej syntezie organicznej.

W zastosowaniach metatezy olefin w syntezie organicznej osiągnięto w ostatnich latach duże postępy (Handbook of Metathesis, tom I-III, wyd.: Grubbs, R. H.; Wiley – VCH, 2003; oraz Michalak, M.; Gułajski. Ł.; Grela, K. „Alkene Metathesis” w Science of Synthesis: Houben-Weyl Methods of Molecular Transformations, Tom 47a – Alkenes, Editor: de Meijere, A; Georg Thieme Verlag KG, 2010, str. 32738).

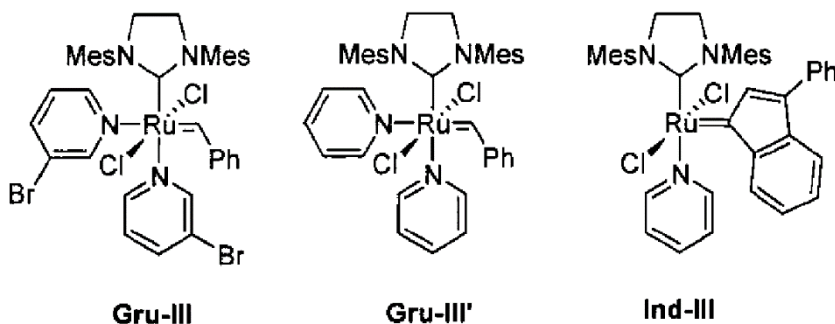
W stanie techniki znanych jest kilka kompleksów karbenowych rutenu działających jako (pre)katalizatory, które posiadają zarówno wysoką aktywność w reakcjach metatezy różnego rodzaju, jak i szeroką tolerancję grup funkcyjnych. Powyższa kombinacja właściwości warunkuje przydatność tego rodzaju (pre)katalizatorów w syntezie organicznej.

Z punktu widzenia praktycznego zastosowania, szczególnie w skali przemysłowej, bardzo pożądane jest, aby takie kompleksy rutenu były stabilne przez dłuższy czas w warunkach podwyższonej temperatury i mogły być przechowywane i/lub oczyszczane, i/lub stosowane bez atmosfery gazu ochronnego.

W niektórych zastosowaniach ważne jest też, aby katalizatory te w zależności od warunków reakcji wykazywały opóźnioną inicjację, a po zainicjowaniu promowały reakcję odpowiednio szybko.

Poznano wiele kompleksów rutenu aktywnych w metatezie olefin (patrz prace przeglądowe: Vougioukalakis, G. C.; Grubbs, R. H. Chem. Rev. **2010**, 110, 1746; Dragutan, V.; Dragutan, I.; Balaban, A. T. Platinum Metals Rev. **2001**, 45, 155; Samojłowicz, C.; Bieniek, M.; Grela, K. Chem. Rev., **2009**, 109, 3708). Grubbs i inni wykazali, że benzyldenowe kompleksy Ru pozbawione ligandów fosfinowych, za to zawierające dwa ligandy pirydynowe; **Gru-III** i **Gru-III'** cechuje dużo większa szybkość inicjacji oraz propagacji w wielu reakcjach metatezy, w tym w reakcjach metaetycznej polimeryzacji z otwarciem pierścienia (ROMP).

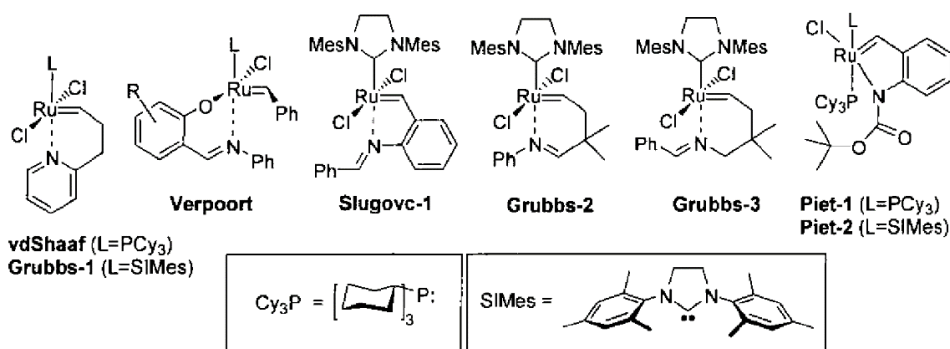
Podobnie, badacze europejscy wprowadzili niezawierający fosfiny kompleks indenylidenowy **Ind-III** zawierający jedną cząsteczkę pirydyny jako dogodny katalizator metatezy, także wykazujący wysoką aktywność w polimeryzacji ROMP. Kompleksy **Gru-III**, **Gru-III'** i **Ind-III** o szybkiej inicjacji, nie zawierające w swoim składzie ligandu fosfinowego, lecz zawierające jedną lub dwie cząsteczki pirydyny nazywane są w literaturze katalizatorami III generacji.



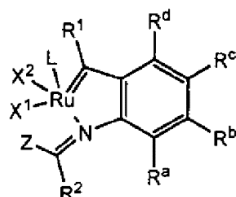
Mes= 2,4,6-trimetylofenyl

W niektórych zastosowaniach metatezy, takich jak polimeryzacja ROMP w formie (ang: mold polymerisation) i inne, korzystnie jest prowadzić proces w taki sposób, że reakcja nie zaczyna się od razu po zmieszaniu substratu i katalizatora, lecz dopiero w późniejszym czasie, po zainicjowaniu za pomocą czynników chemicznych, temperatury lub światła.

Według doniesień literaturowych, jako inicjator chemiczny często stosuje się HCl. Katalizatory o opóźnionej inicjacji nazywa się czasem „katalizatorami uspionymi” (ang. „dormant catalysts” lub „latent catalysts”); patrz prace przeglądowe: Monsaert, S., Vila, A, L.; Drozdak, R.; Van Der Voort, P.; Verpoort, F., Chem. Soc. Rev., 2009, 38, 3360; oraz Szadkowska, A.; Grela, K. Curr. Org. Chem., 2008, 12, 1631. Przykładowe katalizatory spełniające tę cechę to kompleksy **vdShaf**, **Grubbs-1**, **Grubbs-2**, **Grubbs-3**, **Verpoort**, **Slugovc-1**:



Nieoczekiwanie stwierdzono, że nowe kompleksy rutenu według wynalazku przedstawione wzorem 1:



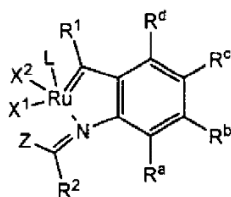
wzór I

które zawierają pierścienie chelatowe utworzone poprzez iminowy atom azotu oraz atom tlenu, są stabilne termicznie i wykazują dobrą aktywność katalityczną. Kompleksy o wzorze 1 są trwałe w atmosferze tlenowej, a ponadto związki te wykazują znaczne zmiany aktywności katalitycznej w funkcji temperatury, co może znaleźć zastosowanie do sterowania procesami katalitycznymi przez zmianę temperatury mieszaniny reakcyjnej. Dodatkowo, związki te niespodziewanie wykazują spowolnienie reakcji katalitycznej w obecności chlorowodoru lub chlorku trimetylosilanu. Zanik aktywności katalitycznej jest odwracalny poprzez usunięcie spowalniacza ze środowiska reakcji np. przez ogrzanie. Taka kontrolowana odwracalna dezaktywacja katalizatora pod wpływem stosowania dodatków może znaleźć zastosowanie w sterowaniu procesem katalitycznym reakcji polimeryzacji.

Kompleksy o wzorze 1, według wynalazku znajdują zastosowanie w szerokim zakresie. Z dobrym wynikiem można przeprowadzać zarówno liczne reakcje metatezy zamykania pierścienia, jak i reakcji polimeryzacji z otwarciem pierścienia (ROMP).

I tak, syntezę związków, które zawierają wiązanie podwójne C=C oraz inne grupy funkcyjne, przy zastosowaniu nowych katalizatorów według wynalazku przebiegają z bardzo dobrym wynikiem.

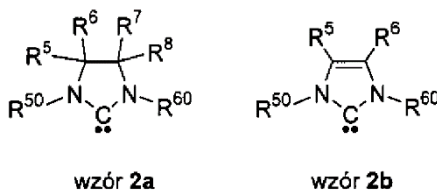
Przedmiotem wynalazku są nowe kompleksy rutenu, posiadające w swojej budowie chelatujący ligand benzyldenowy zawierający koordynacyjne wiązanie ruten-azot o wzorze 1:



wzór I

w którym:

L oznacza ligand o wzorze 2a albo 2b:



gdzie:

każdy z R<sup>50</sup>, R<sup>60</sup> oznacza grupę 2,4,6-trimetylofenylową, 2,6-diizopropylfenylową;

każdy z  $R^5, R^6, R^7, R^8$ , o ile istnieje, oznacza atom wodoru;

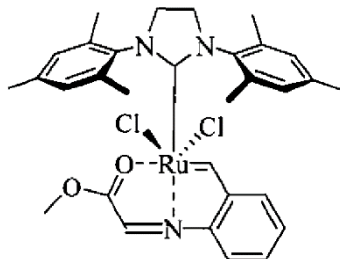
$R^1, R^2, R^a, R^b, R^c, R^d$  oznaczają atom wodoru;

Z oznacza niezależnie grupę  $C_5-C_{20}$  heteroarylową, 3-12-członową grupę heterocykliczną, grupę formylową albo ketonową ( $-COR^Z$ ), karboksylową albo estrową ( $-COOR^Z$ ), w której to grupie  $R^Z$  oznacza atom wodoru albo grupę  $C_1-C_5$  alkilową;

ligandy anionowe  $X^1, X^2$  oznaczają niezależnie atom fluorowca.

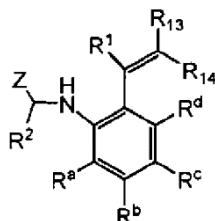
Korzystnie, w kompleksie o wzorze 1 ligandy  $X^1$  i  $X^2$  oznaczają atom chloru.

Korzystnie, kompleks o wzorze 1 jest przedstawiony wzorem 1a:



wzór 1a

Wynalazek dotyczy również sposobu wytwarzania kompleksu rutenu, w którym związek o wzorze 3:

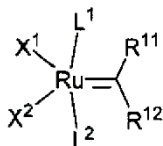


wzór 3

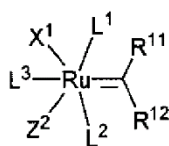
w którym:

$R^1, R^2, R^a, R^b, R^c, R^d$  i Z mają znaczenie jak określono w zastrz. 1, zaś  $R^{13}, R^{14}$  oznaczają niezależnie atom wodoru, atom fluorowca, grupę  $C_1-C_{25}$  alkilową,  $C_1-C_{25}$  perfluoroalkilową,  $C_2-C_{25}$  alkenową,  $C_3-C_7$  cykloalkilową,  $C_2-C_{25}$  alkenylową,  $C_3-C_{25}$  cykloalkenylową,  $C_2-C_{25}$  alkinylową,  $C_3-C_{25}$  cykloalkinylową,  $C_1-C_{25}$  alkoksylową,  $C_5-C_{24}$  arylową,  $C_5-C_{20}$  heteroarylową, 3-12 członową grupę heterocykliczną, nitrową ( $-NO_2$ ), cyjanową ( $-CN$ ), karboksylową, estrową ( $-COOR^X$ ), amidową ( $-CONR^X R^X$ ), sulfonową ( $-SO_2R^X$ ), sulfonamidową ( $-SO_2NR^X R^X$ ), formylową albo ketonową ( $-COR^X$ ), w których to grupach R i R<sup>X</sup> oznaczają atom wodoru, grupę  $C_1-C_5$  alkilową, grupę  $C_1-C_5$  perfluoroalkilową albo  $C_5-C_{24}$  arylową;

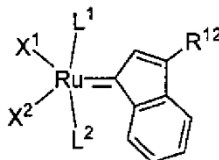
poddaje się reakcji z karbenowym kompleksem rutenu o wzorze 4a, 4b, 4c albo 4d:



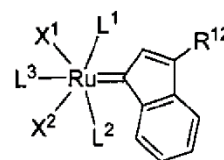
wzór 4a



wzór 4b



wzór 4c



wzór 4d

w którym:

$L^1, L^2$  i  $L^3$  niezależnie oznaczają obojętny ligand;

$X^1$  i  $X^2$  niezależnie oznaczają atom fluorowca;

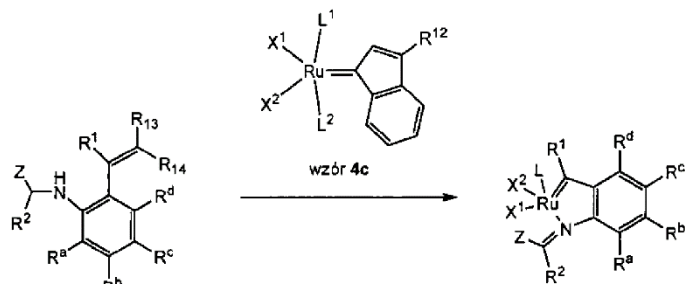
$R^{11}$  ma takie samo znaczenie jak  $R^1$  we wzorze 1;

$R^{12}$  oznacza atom wodoru, grupę  $C_5-C_{20}$  arylową,  $C_5-C_{20}$  heteroarylową, winylową albo alienylową,

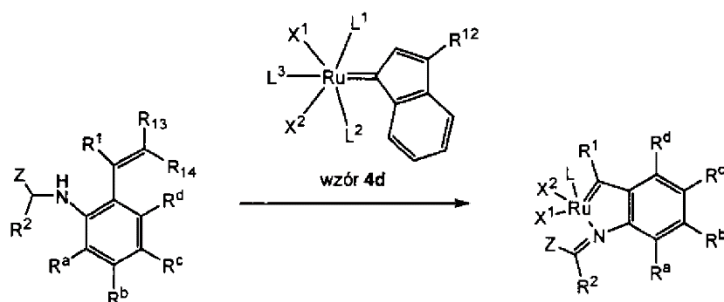
przy czym reakcję prowadzi się w czasie od 1 min. do 250 godz., w temperaturze od 0 do 150°C, w rozpuszczalniku protycznym albo aprotycznym, rozpuszczalniku chlorowanym albo w rozpuszczalniku węglowodorowym aromatycznym, albo w ich mieszaninie, w obecności tlenu.

Korzystnie, reakcję prowadzi się w rozpuszczalniku wybranym z grupy obejmującej chlorek metylenu, toluen albo ich mieszaninę. Wynalazek dotyczy również zastosowania kompleksu rutenu o wzorze **1** jako katalizatora w metatezie olefin. Korzystnie, katalizowana metateza olefin obejmuje reakcję wybraną spośród: metatezy zamykania pierścienia, homometatezy, metatezy krzyżowej, metatezy typu „alken-alkin” lub metatetycznej reakcji polimeryzacji z otwarciem pierścienia. Korzystnie, katalizowaną metatezą jest reakcja metatetycznej polimeryzacji z otwarciem pierścienia dicyklopentadienu. Korzystnie, katalizowana reakcja metatezy olefin jest odwracalnie hamowana przez dodanie kwasu lub halogenopochodnych alkanów i silanów. Ligandy karbenowe mogą być skoordynowane klasycznie, jak w strukturach **2a-2h**, albo nie klasycznie (ang. „abnormal carbenes”, patrz Chem. Rev. **2009**, 109, 3445), jak w strukturach **2i-2p**.

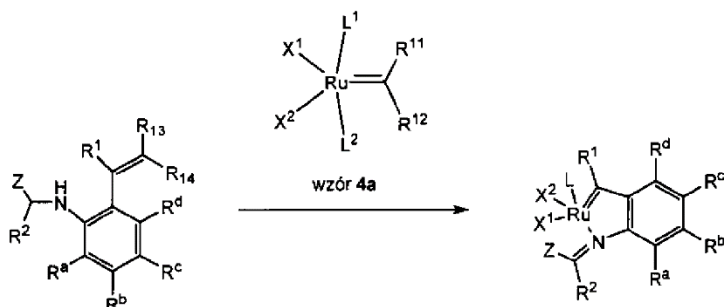
Sposób wytwarzania kompleksów rutenu według wynalazku przedstawiono na schematach I-IV:



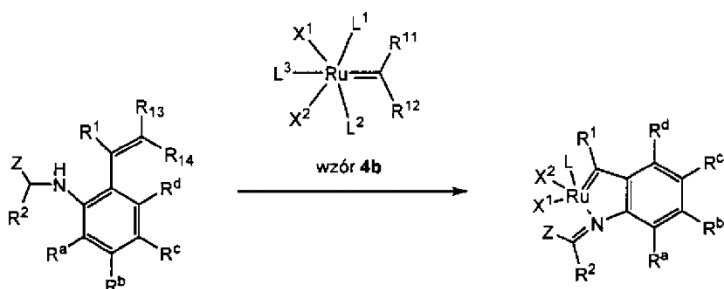
Schemat I



Schemat II



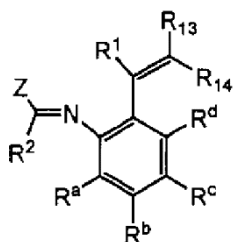
Schemat III



Schemat IV

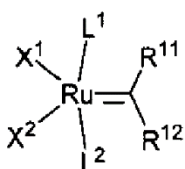
Powyższy sposób wytwarzania kompleksów o wzorze 1 według wynalazku jest nowy i nieoczekiwany, ponieważ w pierwszym etapie reakcji ma miejsce wymiana styrenu, w kolejnym etapie nieoczekiwanie pod wpływem tlenu przebiega reakcja utleniania wiązania C-N do C=N.

Alternatywnie, związek o wzorze 1 można wytworzyć w reakcji związku o wzorze 5:

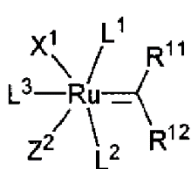


wzór 5

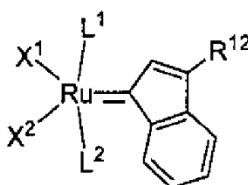
w którym R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, Z, R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup> mają wyżej podane znaczenie z karbonowym kompleksem rutenu o wzorze 4a, 4b, 4c lub 4d:



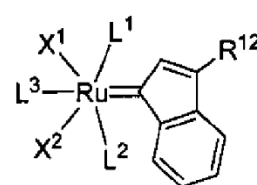
wzór 4a



wzór 4b

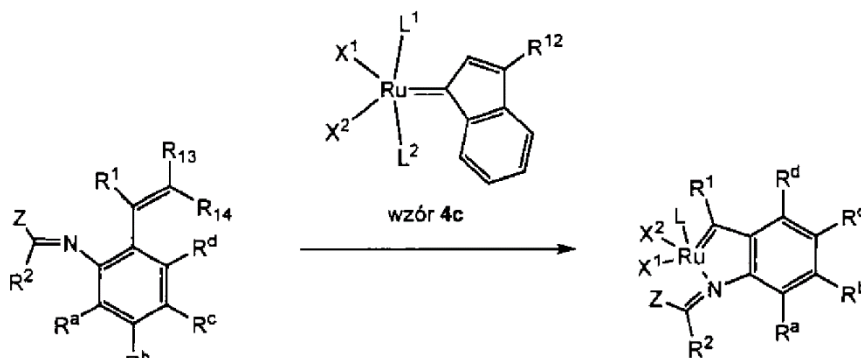


wzór 4c

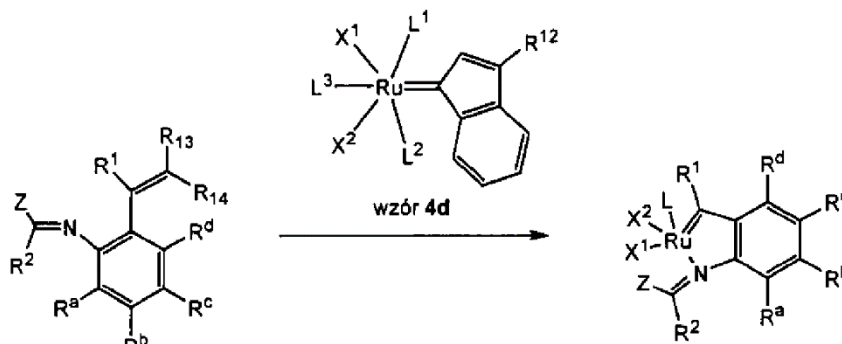


wzór 4d

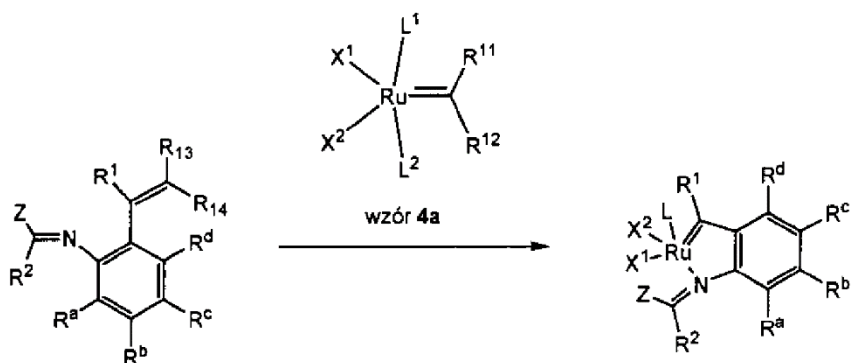
co przedstawiono na poniższych schematach V-VIII:



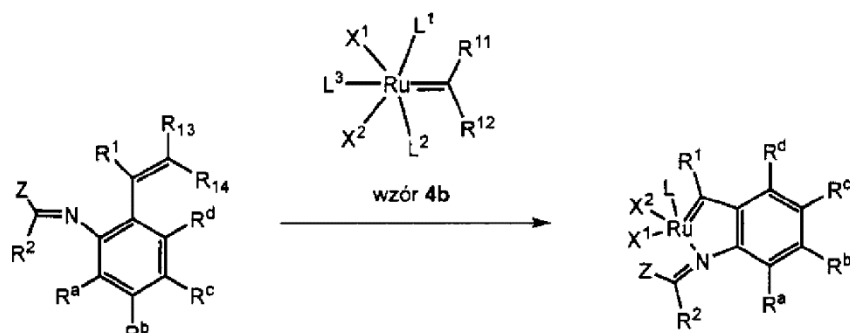
Schemat V



Schemat VI



Schemat VII



Schemat VIII

Stosowany w niniejszym opisie termin „atom fluorowca” oznacza pierwiastek wybrany z F, Cl, Br, I.

Termin „karben” oznacza cząstkę zawierającą obojętny atom węgla o liczbie walencyjnej dwa i dwóch niesparowanych elektronach walencyjnych. Termin „karben” obejmuje również analogi karbeny, w których atom węgla jest zastąpiony innym pierwiastkiem chemicznym, takim jak bor, krzem, german, cyna, ołów, azot, fosfor, siarka, selen i tellur.

Termin „alkil” odnosi się do nasyconego, liniowego lub rozgałęzionego podstawnika węglowodorowego o wskazanej liczbie atomów węgla. Przykładami podstawnika alkilowego są metyl, etyl, -n-propyl, -n-butyl, -n-pentyl, -n-heksyl, -n-heptyl, -n-oktyl, -n-nonyl i -n-decyl. Reprezentatywne rozgałęzione -(C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)alkile obejmują -izopropyl, -sec-butyl, -izobutyl, -tert-butyl, -izopentyl, -neopentyl, -1-metylobutyl, -2-metylobutyl, -3-metylobutyl, -1,1-dimetylopropyl, -1,2-dimetylopropyl, -1-metylopentyl, -2-metylopentyl, -3-metylopentyl, -4-metylopentyl, -1-etylobutyl, -2-etylobutyl, -3-etylobutyl, -1,1-dimetylobutyl, -1,2-dimetylobutyl, -1,3-dimetylobutyl, -2,2-dimetylobutyl, -2,3-dimetylobutyl, -3,3-dimetylobutyl, -1-metyloheksyl, -2-metyloheksyl, -3-metyloheksyl, -4-metyloheksyl, -5-metyloheksyl, -1,2-dimetylopentyl, -1,3-dimetylopentyl, -1,2-dimetyloheksyl, -1,3-dimetyloheksyl, -3,3-dimetyloheksyl, -1,2-dimetyloheptyl, -1,3-dimetyloheptyl i -3,3-dimetyloheptyl i tym podobne.

Termin „alkoksyl” odnosi się do podstawnika alkilowego, jak określono powyżej, przyłączonego za pomocą atomu tlenu.

Termin „perfluoroalkil” oznacza grupę alkilową, jak określono powyżej, w której wszystkie atomy wodoru zostały zastąpione przez takie same lub różne atomy fluorowca.

Termin „cykloalkil” odnosi się do nasyconego mono- lub policyklicznego podstawnika węglowodorowego o wskazanej liczbie atomów węgla. Przykładami podstawnika cykloalkilowego są -cyklopropyl, -cyklobutyl, -cyklopentyl, -cykloheksyl, -cykloheptyl, -cyklooktyl, -cyklononyl, -cyklodecyl i tym podobne.

Termin „alkenyl” odnosi się do nasyconego, liniowego lub rozgałęzionego niecyklicznego podstawnika węglowodorowego o wskazanej liczbie atomów węgla i zawierającego co najmniej jedno wiązanie podwójne węgiel-węgiel. Przykładami podstawnika alkenylowego są -winył, -allil, -1-butenyl, -2-butenyl, -izobutylenyl, -1-pentenył, -2-pentenył, -3-metylo-1-butenyl, -2-metylo-2-butenyl, -2,3-dimetylo-2-butenyl, -1-heksenył, -2-heksenył, -3-heksenył, -1-heptenył, -2-heptenył, -3-heptenył, -1-oktenyl, -2-oktenyl, -3-oktenyl, -1-nonenyl, -2-nonenyl, -3-nonenyl, -1-decenył, -2-decenył, -3-decenył i tym podobne.

Termin „cykloalkenyl” odnosi się do nasyconego mono- lub policyklicznego podstawnika węglowodorowego o wskazanej liczbie atomów węgla i zawierającego co najmniej jedno wiązanie podwójne węgiel-węgiel. Przykładami podstawnika cykloalkenylowego są -cyklopentenyl, -cyklopentadienyl, -cykloheksenyl, -cykloheksadienyl, -cykloheptenyl, -cykloheptadienyl, -cykloheptatrienyli, cyklooktenyl, -cyklooktadienyl, -cyklooktatrienyl, -cyklooktatetraenyl, cyklononenyl, -cyklononadienyl, -cyklodecenyl, -cyklodekadienyl i tym podobne.

Termin „alkinyl” odnosi się do nasyconego, liniowego lub rozgałęzionego niecyklicznego podstawnika węglowodorowego o wskazanej liczbie atomów węgla i zawierającego co najmniej jedno wiązanie potrójne węgiel-węgiel. Przykładami podstawnika alkinyłowego są -acetylenyl, -propynyl, -1-butynyl, -2-butynyl, -1-pentynyl, -2-pentynyl, -3-metylo-1-butynyl, -4-pentynyl, -1-heksynyl, -2-heksynyl, -5-heksynyl i tym podobne.

Termin „cykloalkinyl” odnosi się do nasyconego mono- lub policyklicznego podstawnika węglowodorowego o wskazanej liczbie atomów węgla i zawierającego co najmniej jedno wiązanie potrójne węgiel-węgiel. Przykładami podstawnika cykloalkinyłowego są -cykloheksynyl, -cykloheptynyl, -cyklooktynyl i tym podobne.

Termin „aryl” odnosi się do aromatycznego mono- lub policyklicznego podstawnika węglowodorowego o wskazanej liczbie atomów węgla. Przykładami podstawnika aryłowego są -fenyl, -tolil, -ksylil, -naftyl i tym podobne.

Termin „heteroaryl” odnosi się do aromatycznego mono- lub policyklicznego podstawnika węglowodorowego o wskazanej liczbie atomów węgla, w którym co najmniej jeden atom węgla został zastąpiony przez heteroatom wybrany z O, N i S. Przykładami podstawnika heteroaryłowego są -furyl, -tienyl, -imidazolil, -oksazolil -tiazolil, -izoksazolil, -triazolil, -oksadiazolil, -tiadiazolil, -tetrazolil, -pirydyl, -pirymidyl, -triazynyl, -indolil, -benzo[b]furyl, -benzo[b]tienyl, -indazolil, -benzoimidazolil, -azaindolil, -chinolil, -izochinolil, -karbazolil i tym podobne.

Termin „heterocykl” odnosi się do nasyconego lub częściowo nienasyconego, mono- lub policyklicznego podstawnika węglowodorowego, o wskazanej liczbie atomów węgla, w którym co najmniej jeden atom węgla został zastąpiony przez heteroatom wybrany z O, N i S. Przykładami podstawnika heterocyklicznego są -furyl, -tiofenyl, -pirolii, -oksazolil, -imidazolil, -tiazolil, -izoksazolil, -pirazolil, -izotiazolil, -triazynyl -pirolidynonyl, -pirolidynyl, -hydantoinyl, -oksiranyl, -oksetanyl, -tetrahydrofuranil, -tetrahydrotiofenyl, -chinolinył, -izochinolinył, -chromonył, -kumarynył, -indolil, -indolizynył, -benzo[b]furanil, -benzo[b]tiofenyl, -indazolil, -purynył, -4H-chinolizynył, -izochinolil, -chinolil, -ftalazynył, -naftyrydynyl, -karbazolil, -p-karbolinył i tym podobne.

Termin „obojętny ligand” odnosi się do podstawnika nie obdarzonego ładunkiem, zdolnego do koordynacji z centrum metalicznym (atomem rutenu). Przykładami takich ligandów mogą być: aminy, fosforyny i ich tlenki, fosforany alkilowe i aryłowe, arsyny i ich tlenki, etery, siarczki alkilowe i aryłowe, skoordynowane węglowodory, halogenki alkilowe i aryłowe.

Termin „indenylen” odnosi się do nienasyconego podstawnika węglowodorowego o szkieletcie indenu (benzocyklopentadienu).

Termin „heteroindenylen” odnosi się do podstawnika indenylenowego, zdefiniowanego powyżej, w którym co najmniej jeden atom węgla zastąpiony został przez heteroatom z grupy obejmującej: azot, tlen, siarkę.

Termin „ligand anionowy” odnosi się do podstawnika zdolnego do koordynacji z centrum metalicznym (atomem rutenu) obdarzonego ładunkiem zdolnym do częściowej lub całkowitej kompensacji ładunku centrum metalicznego. Przykładami takich ligandów mogą być: aniony fluorkowe, chlorkowe, bromkowe, jodkowe, cyjankowe, cyjanianowe i tiocyjanianowe, aniony kwasów karboksylowych, aniony alkoholi, aniony fenoli, aniony tioli i tiofenoli, aniony węglowodorów o zdelokalizowanym ładunku (np. cyklopentadienu), aniony kwasów (organo)siarkowych i (organo)fosforowych oraz ich estrów (takie jak np. aniony kwasów alkilosulfonowych i arylosulfonowych, aniony kwasów alkilofosforowych i arylofosforowych, aniony estrów alkilowych i aryłowych kwasu siarkowego, aniony estrów alkilowych i aryłowych kwasów fosforowych, aniony estrów alkilowych i aryłowych kwasów alkilofosforowych i arylofosforowych). Ewentualnie, ligand anionowy może posiadać grupy  $L^1$ ,  $L^2$  i  $L^3$  połączone tak jak anion katecholu, anion acetyloacetonu, anion aldehydu salicyłowego. Ligandy anionowe ( $X^1$ ,  $X^2$ ) oraz ligandy obojętne ( $L^1$ ,  $L^2$ ,  $L^3$ ) mogą być ze sobą połączone tworząc ligandy wielokleszczowe, na przykład: ligand dwukleszczowy ( $X^1 \cap X^2$ ), ligand trójkleszczowy ( $X^1 \cap X^2 \cap L^1$ ), ligand czterokleszczowy ( $X^1 \cap L^1 \cap L^2 \cap L^3$ ), ligand dwukleszczowy ( $L^1 \cap L^2$ ), ligand trójkleszczowy ( $X^1 \cap L^1 \cap L^2$ ) ligand czterokleszczowy ( $X^1 \cap L^1 \cap L^2 \cap L^3$ ), ligand dwukleszczowy ( $L^1 \cap L^2$ ), ligand trójkleszczowy ( $L^1 \cap L^2 \cap L^3$ ).

Przykładami takich ligandów są: anion katecholu, anion acetylacetonu oraz anion aldehydu salicylowego.

Termin „rozpuszczalnik chlorowany” oznacza rozpuszczalnik organiczny zawierający w swojej strukturze co najmniej jeden atom z listy: fluor, chlor, brom i jod; korzystniej więcej niż jeden atom fluorowca. Przykładami takich rozpuszczalników są: dichlorometan, tetrachlorometan (czterochlorek węgla), chloroform, 1,2-dichloroetan, chlorobenzen, perfluorotoluen, freony i inne.

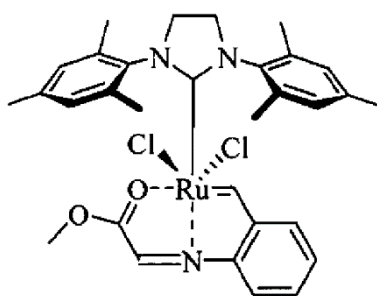
Termin „halogenopochodne alkanów i silanów” odnosi się do alkanów i silanów zawierających w swojej strukturze co najmniej jeden atom z listy: fluor, chlor, brom i jod; korzystniej więcej niż jeden. Przykładami takich pochodnych są tetrachlorometan (czterochlorek węgla), trichlorometan, heksachloroetylen ( $C_2Cl_6$ ), tetrabromosilan ( $SiBr_4$ ), fenylotrichlorosilan, chlorotrimetylosilan.

Poniższe przykłady objaśniają wytwarzanie i zastosowanie nowych kompleksów rutenu według wynalazku.

### PRZYKŁADY

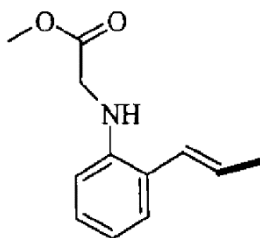
#### Przykład I

Svnteza katalizatora o wzorze **1a**



wzór **1a**

Procedura A (według schematu 1). Stosując ochronną atmosferę argonu w naczyniu Schlenka umieszczono bezwodny  $CuCl$  (0,0198 g, 0,2 mmol, 2 równoważniki), związek o wzorze **3**:



wzór **3**

(0,0246 g, 0,12 mmol, 1,2 równoważnika), suchy, odtleniony toluen (4 ml) oraz stały karbenowy kompleks metalu o wzorze **4c**, w którym  $X^1$  i  $X^2$  oznaczają chlor,  $L^1$  oznacza tricykloheksylofosfinę ( $PCy_3$ ),  $L^2$  oznacza ligand NHC o wzorze **2a**, w którym  $R^{50}$  i  $R^{60}$  oznaczają 2,4,6-trimetylofenyl,  $R^5$ ,  $R^5$  i  $R^7$  oznaczają wodór; a  $R^{12}$  oznacza fenyl (kompleks **Ind-II**, 0,0949 g, 0,1 mmol). Uzyskaną zawiesinę mieszano w temperaturze  $60^\circ C$  przez 30 min. Zamieniono ochronną atmosferę argonu na atmosferę powietrza i ogrzewano w temperaturze  $60^\circ C$  przez 30 min. Mieszaninę reakcyjną chromatografowano na żelu krzemionkowym, stosując jako eluent 40% octanu etylu w cykloheksanie. Następnie, frakcje zawierające produkt połączone, oddestylowano rozpuszczalniki na wyparce obrotowej otrzymując katalizator o wzorze **1a** jako czerwone ciało stałe (0,042 g, 64%).

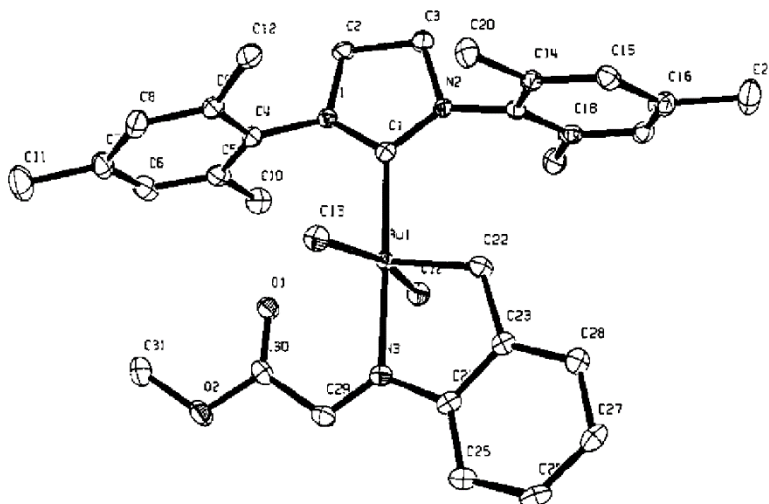
Procedura B (według schematu II). Stosując ochronną atmosferę argonu w naczyniu Schlenka umieszczono pochodną styrenu **3** (0,0246 g, 0,12 mmol, 1,2 równoważnika), suchy, odtleniony toluen (4 ml) oraz stały karbenowy kompleks metalu o wzorze **4d** w którym  $X^1$  i  $X^2$  oznaczają chlor,  $L^1$  oznacza pirydynę,  $L^2$  oznacza ligand NHC o wzorze **2a**, w którym  $R^{50}$  i  $R^{60}$  oznaczają 2,4,6-trimetylofenyl,  $R^5$ ,  $R^5$  i  $R^7$  i  $R^8$  oznaczają wodór; a  $R^{12}$  oznacza fenyl (kompleks **Ind-III**, 0,0784 g, 0,1 mmol). Uzyskaną zawiesinę mieszano w temperaturze  $80^\circ C$  przez 15 min. Zamieniono ochronną atmosferę argonu

na atmosferę powietrza i ogrzewano w temperaturze 80°C przez 20 min. Mieszaninę reakcyjną chromatografowano na żelu krzemionkowym, stosując jako eluent 40% octanu etylu w cykloheksanie. Następnie, frakcje zawierające produkt połączono, oddestylowano rozpuszczalniki na wyparce obrotowej otrzymując katalizator o wzorze **1a** jako czerwone ciało stałe (0,026 g, 40%).

**<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):** 16,95 (s, 1H, Ru=CHAr), 8,98 (s, 1H, N=CHCOOMe), 7,57-7,54 (m, 1H), 7,40 (d, J = 8 Hz, 1H), 7,32-7,29 (m, 1H), 7,05 (bs, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 6,98-6,96 (m, 1H), 4,07 (s, 4H), 3,62 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O), 2,50 (bs, 12H), 2,39 (bs, 6H).

**<sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):** 304,5 (Ru=CH), 208,7 (RuCNN), 169,3, 159,1, 141,9, 139,7, 138,7, 134,8, 129,5, 127,9, 121,5, 117,2, 54,4, 52,2, 21,2, 19,2.

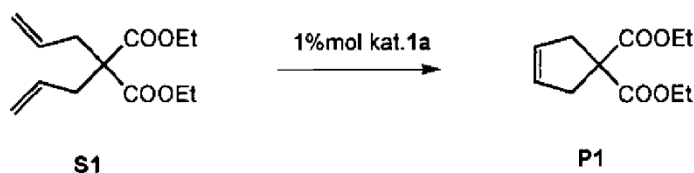
**HR MS (ESI)** obliczono dla C<sub>31</sub>H<sub>35</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>NaCl<sub>2</sub>Ru ([M+Na]<sup>+</sup>) m/z: 676,1048, znaleziono 676,1057. Rentgenowska analiza strukturalna dla związku **1a**:



Poniżej przedstawiono przykłady zastosowań związku **1a** jako katalizatora w reakcji metatezy z zamknięciem pierścienia oraz polimeryzacji ROMP.

Przykład II

Badanie aktywności katalitycznej cyklizacji diallilomalonianu dietylu.



Schemat IX

**Procedura A.** W naczyniu Schlenka umieszczono roztwór dienu **S1** (96,1 mg, 0,4 mmol) w DCM (4 ml), a następnie katalizator **1a** (2,61 mg, 1%<sub>mol</sub>). Zawartość naczynia mieszano w temperaturze 40°C w atmosferze argonu. Surową mieszaninę poreakcyjną analizowano przy pomocy chromatografu gazowego.

**Procedura B.** W naczyniu Schlenka umieszczono roztwór dienu **S1** (96,1 mg, 0,4 mmol) w toluenie (4 ml), a następnie katalizator **1a** (2,61 mg, 1%<sub>mol</sub>). Zawartość naczynia mieszano w temperaturze 80°C w atmosferze argonu. Surową mieszaninę poreakcyjną analizowano przy pomocy chromatografu gazowego.

**Procedura C.** W naczyniu Schlenka umieszczono roztwór dienu **S1** (96,1 mg, 0,4 mmol) w toluenie (4 ml), dodano roztwór HCl w dioksanie (50 μL, 50%<sub>mol</sub>), a następnie katalizator **1a** (2,61 mg, 1%<sub>mol</sub>). Zawartość naczynia mieszano w temperaturze 80°C w atmosferze argonu. Surową mieszaninę poreakcyjną analizowano przy pomocy chromatografu gazowego.

**Procedura D.** W naczyniu Schlenka umieszczono roztwór dienu **S1** (96,1 mg, 0,4 mmol) w toluenie (4 ml), dodano chlorotrimetylosilan (3,46 L, 10%<sub>mol</sub>), a następnie katalizator **1a** (2,61 mg, 1%<sub>mol</sub>).

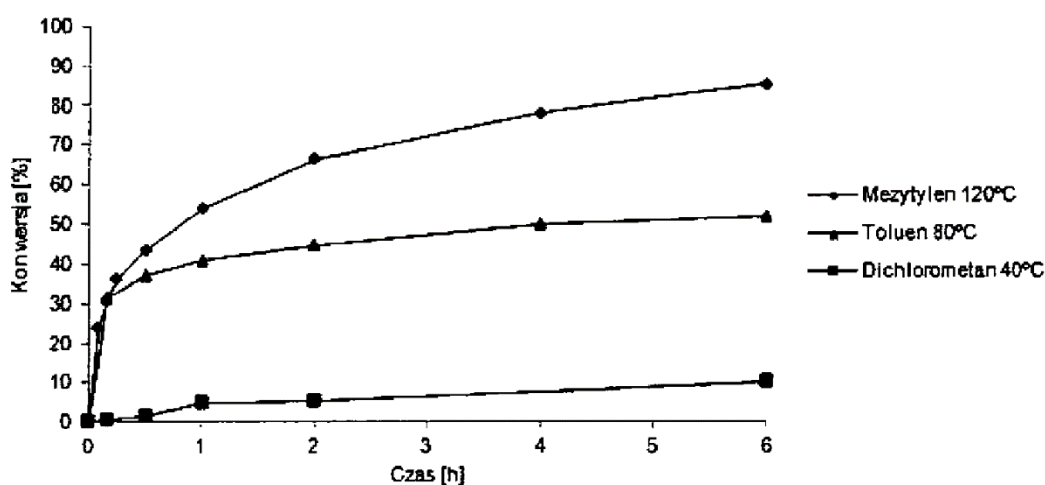
Zawartość naczynia mieszano w temperaturze 80°C w atmosferze argonu. Surową mieszaninę poreakcyjną analizowano przy pomocy chromatografu gazowego.

**Procedura E.** W naczyniu Schlenka umieszczono roztwór dienu **S1** (96,1 mg, 0,4 mmol) w mezytylenie (4 ml), a następnie katalizator **1a** (2,61 mg, 1%<sub>mol</sub>). Zawartość naczynia mieszano w temperaturze 120°C w atmosferze argonu. Surową mieszaninę poreakcyjną analizowano przy pomocy chromatografu gazowego.

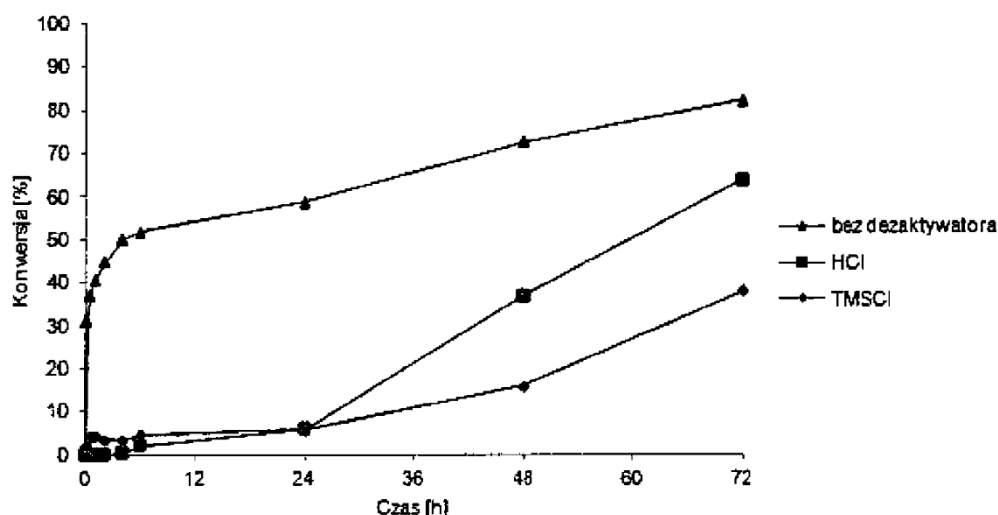
**Procedura F.** W naczyniu Schlenka umieszczono roztwór dienu **S1** (96,1 mg, 0,4 mmol) w mezytylenie (4 ml), dodano roztwór HCl w dioksanie (50 µL, 50%<sub>mol</sub>), a następnie katalizator **1a** (2,61 mg, 1%<sub>mol</sub>). Zawartość naczynia mieszano w temperaturze 120°C w atmosferze argonu. Surową mieszaninę poreakcyjną analizowano przy pomocy chromatografu gazowego.

**Procedura G.** W naczyniu Schlenka umieszczono roztwór dienu **S1** (96,1 mg, 0,4 mmol) w mezytylenie (4 ml), dodano chlorotrimetylosilan (3,46 µL, 10%<sub>mol</sub>), a następnie katalizator **1a** (2,61 mg, 1%<sub>mol</sub>). Zawartość naczynia mieszano w temperaturze 120°C w atmosferze argonu. Surową mieszaninę poreakcyjną analizowano przy pomocy chromatografu gazowego.

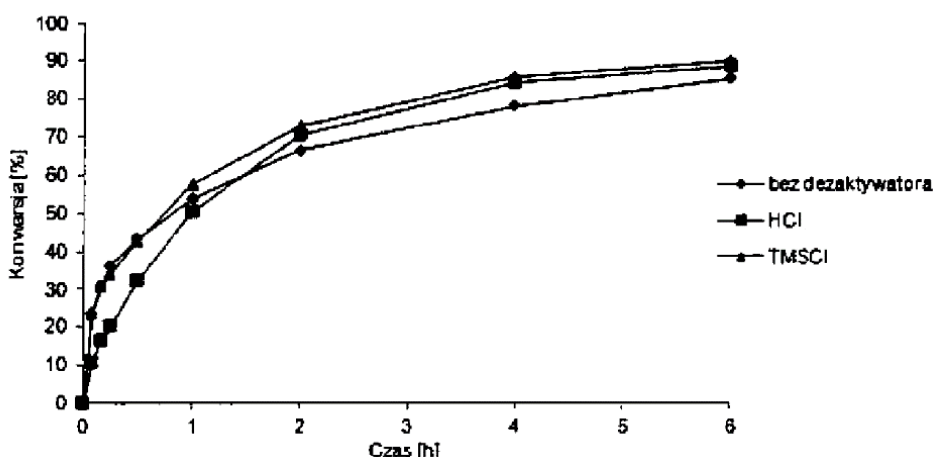
Wyniki przedstawiono na poniższych wykresach:



**Wykres 1.** Profile kinetyczne postępu reakcji z katalizatorem o wzorze **1a** w temperaturach 40, 80 i 120°C według schematu IX.



**Wykres 2.** Profile kinetyczne postępu reakcji z katalizatorem o wzorze **1a** w toluenie w temperaturze 80°C według schematu IX.



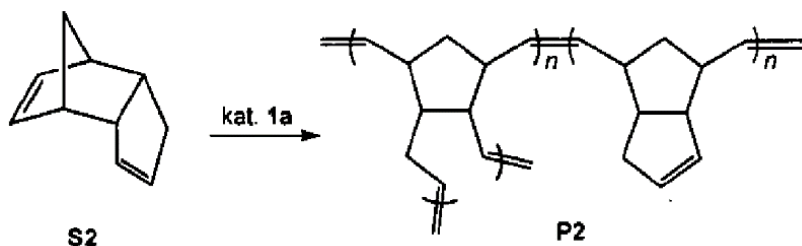
**Wykres 3.** Profile kinetyczne postępu reakcji z katalizatorem o wzorze **1a** w mezytylenie w temperaturze 120°C według schematu IX.

Przedstawione wyniki świadczą o tym, że kompleksy według wynalazku cechują się dobrą aktywnością katalityczną w reakcji metatezy olefin i są stabilne w podwyższonych temperaturach.

Dodatkowo wykazano, że dodatek HCl lub TMSCl powoduje znaczący spadek aktywności katalitycznej kompleksów według wynalazku. Usunięcie HCl albo TMSCl ze środowiska reakcji przez ogrzewanie powoduje przywrócenie początkowej aktywności katalitycznej kompleksów według wynalazku.

#### Przykład III

Badanie aktywności katalitycznej w polimeryzacji dicyklopentadienu.



**Schemat X**

**Procedura A.** Do fiolki polimeryzacyjnej w atmosferze tlenowej wprowadzono dicyklopentadien **S2** (1 ml, 7,46 mmol) i po stopieniu mieszano w temperaturze 30°C. Następnie, dodano katalizatora **1a** (4,88 mg, 0,1%<sub>mol</sub>) w DCM (0,1 ml) i ogrzewano w otwartej fiolce w atmosferze tlenowej temperaturze 60°C przez 15 min. Otrzymano twardy polimer.

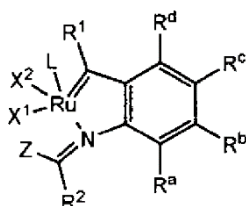
**Procedura B.** Do fiolki polimeryzacyjnej w atmosferze tlenowej wprowadzono dicyklopentadien **S2** (1 ml, 7,46 mmol) i po stopieniu mieszano w temperaturze 30°C. Następnie, dodano katalizatora **1a** (0,488 mg, 0,01%<sub>mol</sub>) w DCM (0,1 ml) i ogrzewano w temperaturze 60°C w otwartej fiolce w atmosferze tlenowej przez 15 min. Otrzymano twardy polimer.

**Procedura C.** Do fiolki polimeryzacyjnej w atmosferze tlenowej wprowadzono dicyklopentadien **S2** (1 ml, 7,46 mmol) i po stopieniu mieszano w temperaturze 30°C. Następnie, dodano roztwór chlorotrimetylosilanu (0,65 μl, 0,1%<sub>mol</sub>) i katalizatora **1a** (0,488 mg, 0,01%<sub>mol</sub>) w DCM (0,1 ml) i zawartość fiolki pozostawiono w temperaturze pokojowej 4 doby. Po tym czasie nie zaobserwowano powstawania polimeru. Następnie, roztwór ogrzewano w temperaturze 150°C w otwartej fiolce w atmosferze tlenowej przez 15 min. Otrzymano twardy polimer.

Z powyższych przykładów reakcji polimeryzacji wynika, że związki według wynalazku cechują się dobrą aktywnością katalityczną w reakcji polimeryzacji. Dodatkowo wykazano, że proces polimeryzacji może być odwracalnie hamowany przez zastosowanie chlorometylosilanu. Ten sposób nie jest znany w literaturze.

## Zastrzeżenia patentowe

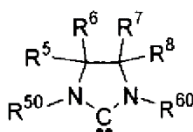
1. Kompleks rutenu o wzorze 1:



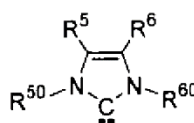
wzór 1

w którym:

L oznacza ligand o wzorze 2a albo 2b:



wzór 2a



wzór 2b

gdzie:

każdy z R<sup>50</sup>, R<sup>60</sup> oznacza grupę 2,4,6-trimetylofenylową, 2,6-diizopropylfenylową;

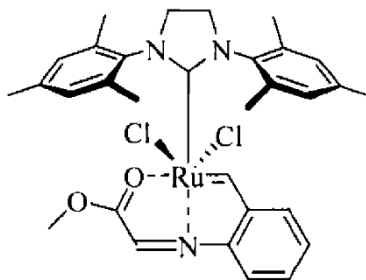
każdy z R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, o ile istnieje, oznacza atom wodoru;

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup>, R<sup>c</sup>, R<sup>d</sup> oznaczają atom wodoru;

Z oznacza niezależnie grupę C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub> heteroarylową, 3-12 członową grupę heterocykliczną, grupę formylową albo ketonową (-COR<sup>Z</sup>), karboksylową albo estrową (-COOR<sup>Z</sup>), w której to grupie R<sup>Z</sup> oznacza atom wodoru albo grupę C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> alkilową;

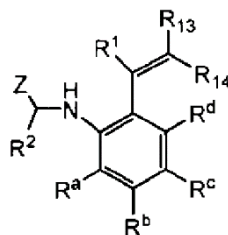
ligandy anionowe X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup> oznaczają niezależnie atom fluorowca.

2. Kompleks według zastrz. 1, **znamienny tym**, że ligandy X<sup>1</sup> i X<sup>2</sup> oznaczają atom chloru.  
3. Kompleks według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jest przedstawiony wzorem 1a:



wzór 1a

4. Sposób wytwarzania kompleksu rutenu określonego w zastrz. 1, **znamienny tym**, że związek o wzorze 3:

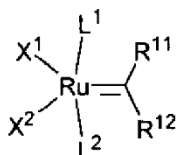


wzór 3

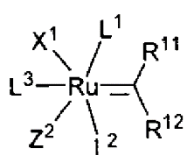
w którym:

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^a$ ,  $R^b$ ,  $R^c$ ,  $R^d$  i  $Z$  mają znaczenie jak określono w zastrz. 1, zaś  $R^{13}$ ,  $R^{14}$  oznaczają niezależnie atom wodoru, atom fluorowca, grupę  $C_1$ - $C_{25}$  alkilową,  $C_1$ - $C_{25}$  perfluoroalkilową,  $C_2$ - $C_{25}$  alkenową,  $C_3$ - $C_{25}$  cykloalkilową, alkenylową,  $C_3$ - $C_{25}$  cykloalkenyłową,  $C_2$ - $C_{25}$  alkinyłową,  $C_3$ - $C_{25}$  cykloalkinyłową,  $C_3$ - $C_{25}$  alkoksyłową,  $C_5$ - $C_{24}$  aryłową,  $C_5$ - $C_{20}$  heteroaryłową, 3-12 członową grupę heterocykliczną, nitrową ( $-NO_2$ ), cyjanową ( $-CN$ ), karboksylową, estrową ( $-COOR^X$ ), amidową ( $-CONR^X R^{X'}$ ), sulfonową ( $-SO_2R^X$ ), sulfonamidową ( $-SO_2NR^X R^{X'}$ ), formylową albo ketonową ( $-COR^X$ ), w których to grupach  $R$  i  $R'$  oznaczają atom wodoru, grupę  $C_1$ - $C_5$  alkilową, grupę  $C_1$ - $C_5$  perfluoroalkilową albo  $C_5$ - $C_{24}$  aryłową;

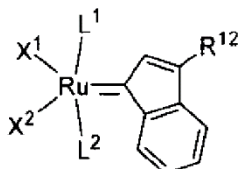
poddaje się reakcji z karbenowym kompleksem rutenu o wzorze **4a**, **4b**, **4c** albo **4d**:



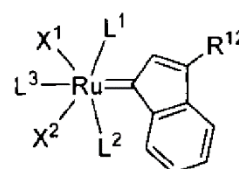
wzór **4a**



wzór **4b**



wzór **4c**



wzór **4d**

w którym:

$L^1$ ,  $L^2$  i  $L^3$  niezależnie oznaczają obojętny ligand;

$X^1$  i  $X^2$  niezależnie oznaczają atom fluorowca;

$R^{11}$  ma takie samo znaczenie jak  $R^1$  we wzorze **1**;

$R^{12}$  oznacza atom wodoru, grupę  $C_5$ - $C_{25}$  aryłową,  $C_5$ - $C_{20}$  heteroaryłową, winylową albo allenylową,

przy czym reakcję prowadzi się w czasie od 1 min. do 250 godz., w temperaturze od 0 do 150°C, w rozpuszczalniku protycznym albo aprotycznym, rozpuszczalniku chlorowanym albo w rozpuszczalniku węglowodorowym aromatycznym, albo w ich mieszaninie, w obecności tlenu.

5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w rozpuszczalniku wybranym z grupy obejmującej chlorek metylenu, toluen albo ich mieszaninę.
6. Zastosowanie kompleksu rutenu określonego w zastrz. 1 jako katalizatora w metatezie olefin.
7. Zastosowanie według zastrz. 6, **znamiennie tym**, że katalizowana metateza olefin obejmuje reakcję wybraną spośród: metatczy zamykania pierścienia, homometatezy, metatezy krzyżowej, metatezy typu „alken-alkin” lub metatetycznej reakcji polimeryzacji z otwarciem pierścienia.
8. Zastosowanie według zastrz. 7, **znamiennie tym**, że katalizowaną metatezą jest reakcja metatetycznej polimeryzacji z otwarciem pierścienia dicyklopentadienu.
9. Zastosowanie według któregośkolwiek z zastrz. 6-8, **znamiennie tym**, że katalizowana reakcja metatezy olefin jest odwracalnie hamowana przez dodanie kwasu lub halogenopochodnych alkanów i silanów.