



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) BR 112013017938-4 B1



(22) Data do Depósito: 17/01/2012

(45) Data de Concessão: 15/10/2019

(54) Título: CATALISADORES Z-SELETIVOS PARA METÁTESE DE OLEFINAS E SEUS PROCEDIMENTOS DE SÍNTESE

(51) Int.Cl.: B01J 23/46; C07F 15/00; C07C 6/02.

(30) Prioridade Unionista: 04/08/2011 US 61/515.262; 14/01/2011 US 61/432.849; 18/01/2011 US 61/433.949.

(73) Titular(es): CALIFORNIA INSTITUTE OF TECHNOLOGY.

(72) Inventor(es): KOJI ENDO; BENJAMIN KEITH KEITZ; MYLES BENTON HERBERT; PAREMA RASIKLAL PATEL; ROBERT HOWARD GRUBBS.

(86) Pedido PCT: PCT US2012021609 de 17/01/2012

(87) Publicação PCT: WO 2012/097379 de 19/07/2012

(85) Data do Início da Fase Nacional: 12/07/2013

(57) Resumo: CATALISADORES Z-SELETIVOS PARA METÁTESE DE OLEFINAS E SEUS PROCEDIMENTOS DE SÍNTESE A invenção refere-se a compostos catalisadores de metátese de olefinas C-H ativados, a preparação de tais compostos e ao uso de tais catalisadores na metátese de olefinas e compostos olefinicos, mais particularmente, o uso de tais catalisadores nas reações de metátese de olefinas Z-seletivos. No geral, os compostos catalisadores da invenção compreendem um metal do Grupo 8 (M), uma fração alquilideno (=CR'R2), ou mais geralmente =(Cm)CR'R2, um ligante aniônico (X'), dois ou três ligantes neutros (L', L2 e L3) e uma fração aniônica formadora de ponte doadora de 2 elétrons (Q*), que forma uma estrutura de anel quelato em conjunto com L' e M. Tais catalisadores geralmente correspondem à fórmula X'(L3)kL2L'Q*M=(C)mCR'R2, em que X' é qualquer ligante aniônico, L', L2 e L3 são, independentemente, qualquer ligante neutro doador de elétrons, k é 0 ou 1, m é 0, 1 ou 2, Q* é uma fração aniônica formadora de ponte doadora de 2 elétrons que liga L' e M, M é um metal de transição do Grupo 8, e R' e R2 são, independentemente, hidrogênio, hidrocarbila, hidrocarbila substituída, hidrocarbila contendo heteroátomo, hidrocarbila substituída contendo (...).

“CATALISADORES Z-SELETIVOS PARA METÁTESE DE OLEFINAS E SEUS PROCEDIMENTOS DE SÍNTESE”

Campo Técnico

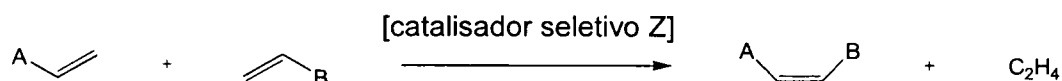
A presente invenção está de forma geral relacionada a compostos C-H ativados para a metátese de olefinas, à preparação de tais compostos, e à utilização de tais catalisadores na metátese de olefinas e compostos de olefinas, mais especialmente, na utilização de tais catalisadores nas reações de metátese Z-seletivas de olefinas. A informação tem utilidade nos âmbitos da catálise, síntese orgânica, química de polímeros e produtos químicos industriais e de química fina.

Fundamentos da Invenção

Desde a sua descoberta na década de 1950, a metátese de olefinas tem surgido como um método sintético útil para a formação de ligações duplas carbono-carbono. Em particular, os seus avanços recentes em aplicações em sínteses orgânicas e sínteses de polímeros em sua maioria dependem de desenvolvimentos de catalisadores bem definidos.

Em meio às tentativas de melhorar a eficiência do catalisador ao longo da última década, uma das fronteiras mais atraentes tem sido a síntese seletiva do produto olefínico estereocontrolado. Derivados de seus mecanismos de reações de equilíbrio geralmente aceitos, a maioria dos catalisadores produz maior proporção do termodinamicamente favorecido isômero E da olefina nos produtos. Essa natureza fundamental de metátese de olefinas limita suas aplicações a algumas reações incluindo a síntese do produto natural. Assim, um catalisador que seletivamente produz isômero Z do produto olefina deverá abrir uma nova rota conveniente para um produto de valor agregado. Especialmente, o uso de catalisadores Z-seletivos na metátese cruzada (MC) de olefinas é uma metodologia extraordinariamente promissora na química orgânica. No caso mais simples de tal MC, dois diferentes terminais de moléculas de olefina geram seletivamente uma nova molécula interna cis-olefina e uma molécula de etileno (Esquema 1).

Esquema 1



Uma das mais importantes classes de catalisadores de metátese de olefinas é o complexo alquilideno de base rutênio representado pelo catalisador de rutênio (1-4) (Figura 1). Devido à sua elevada eficiência de catálise e de alta tolerância para vários grupos funcionais, que são os mais amplamente utilizados em ambos os campos acadêmicos e industriais. Catalisadores de rutênio típicos são conhecidos por produzir mais do isômero E que do isômero Z na MC e outras reações de metátese de olefinas (ver Chatterjee, AK; Choi, T.-L.; Sanders, DP; Grubbs, RHJ Am. Chem Soc 2003, 125, 11360).

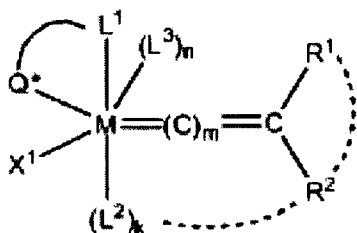
Bielawski et al. relataram que um catalisador de rutênio possuindo ligante diaminocarbeno acíclico (5) proporcionou o produto de acoplamento cruzado em cerca de 1: 1 de

profração da sua E e isômeros Z em alta conversão (~75%) na MC do alilbenzeno e cis-1,4-diacetoxi-2-butenos (ver Rosen, EL; Sung, DH; Chen, Z.; Lynch, VM; Bielawski, CW *Organometallics* 2010, 29, 250). Grubbs et al. também demonstraram que um ligante volumoso sulfonato substituiu catalisador de 2ª geração (6), que foi facilmente preparado a partir de reagentes disponíveis comercialmente, produziu o produto com relação isômero E/isômero Z = 2,9 numa conversão muito alta (~90%) na mesma reação de MC (ver Teo, P.; Grubbs, RH *Organometallics* 2010, 29, 6045). Comparado com os catalisadores de rutênio originais, estes catalisadores produziram muito mais do isômero Z do produto; todavia, suas seletividades Z ainda não foram satisfatórias precisamente quanto às reações estruturais controladas. Por outro lado, alguns dos catalisadores de base molibdênio- ou de tungstênio-recentemente desenvolvidos por Hoveyda e Schrock são excelentes quanto às suas seletividades Z no homoacoplamento de metátese das olefinas terminais (ver Jiang, AJ; Zhao, Y.; Schrock, RR; Hoveyda, AHJ *Am. Chem. Soc.* de 2009, 131, 7962). Em um caso particular, catalisadores volumosos de tungstênio substituídos com arilóxido (7) proporcionaram produto homoacoplado de 1-hexeno com 95% de isômero Z. Apesar da excelente seletividade Z, eles exigiam etapas de síntese relativamente numerosas e requeriam geralmente condições reacionais rigorosas para os catalisadores alquilideno de molibdênio e de tungstênio o que de algum modo restringe a utilização deles nas sínteses orgânicas comuns.

A fim de superar as desvantagens acima mencionadas dos catalisadores atuais, são necessários novos catalisadores de rutênio altamente Z seletivos são necessários. Para uso geral, especialmente na indústria, eles devem ser tolerantes não somente no tocante aos variados grupos funcionais e impurezas no meio reacional, mas também serem facilmente sintetizados a partir dos reagentes comuns em etapas reacionais simples. Apesar dos avanços obtidos na preparação de catalisadores de metátese de olefinas, ainda existe uma contínua necessidade na arte quanto a catalisadores aperfeiçoados, incluindo catalisadores que forneçam aprimorada seletividade Z.

Breve Sumário da Invenção

A invenção está direcionada a um ou mais das questões acima mencionadas, e, numa modalidade, proporciona um composto catalisador CH ativado, composto de uma estrutura de complexo de metal de transição do Grupo 8 e um ligante quelante formado a partir do centro metálico M, um ligante neutro doador de elétrons L^1 , e uma fração aniônica formadora de ponte doadora de 2 elétrons, Q^* . Uma estrutura geral dos compostos catalisadores de acordo com a invenção é mostrada adiante.



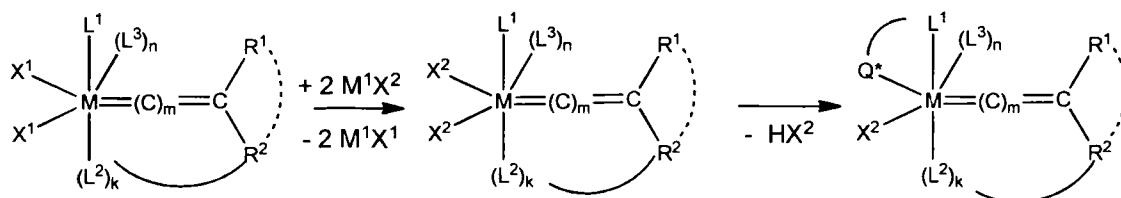
em que, Mé um metal de transição do Grupo 8 (por exemplo, Ru ou Os), X^1 é qualquer ligante aniônico (por exemplo, halogênio, alquila, arila, carboxilato, alcóxi, arilóxi, sulfonato, fosfato ou nitrato), L^1 , L^2 e L^3 são, independentemente, qualquer ligante neutro de dois elétrons, em que L^2 pode ligar com R^2 , R^1 e R^2 são independentemente selecionados a partir de hidrogênio, hidrocarbila, hidrocarbila substituída, hidrocarbila contendo heteroátomo, hidrocarbila substituída contendo heteroátomo, e grupos funcionais, e em que R^1 pode ligar com R^2 e/ou L^2 ; Q^* é uma fração aniônica formadora de ponte doadora de 2 elétrons (por exemplo, alquila, arila, carboxilato, alcóxi, arilóxi, ou sulfonato, etc.), n e k são independentemente 0 ou 1, de tal modo que L^3 pode estar ou não presente, e, m é 0, 1 ou 2.

Estes complexos compreendem um metal do Grupo 8 (M), uma fração alquilideno ($=CR^1R^2$), um ligante aniônico (X^1), dois ou três ligantes neutros (L^1 , L^2 e L^3) e uma fração aniônica formadora de ponte doadora de 2 elétrons (Q^*), que forma uma estrutura de quelato em conjunto com L^1 e M. Tal como com outros catalisadores de rutênio ativos conhecidos (por exemplo, os típicos catalisadores 1-4 de Grubbs da Figura 1), esses catalisadores alquilideno de base metal do Grupo 8 da invenção são intrinsecamente tolerantes no tocante aos variados grupos funcionais e impurezas no meio reacional. Vantajosamente, os compostos catalisadores C-H ativados da invenção podem ser usados para catalisar as reações de Z-seleção da metátase de olefinas.

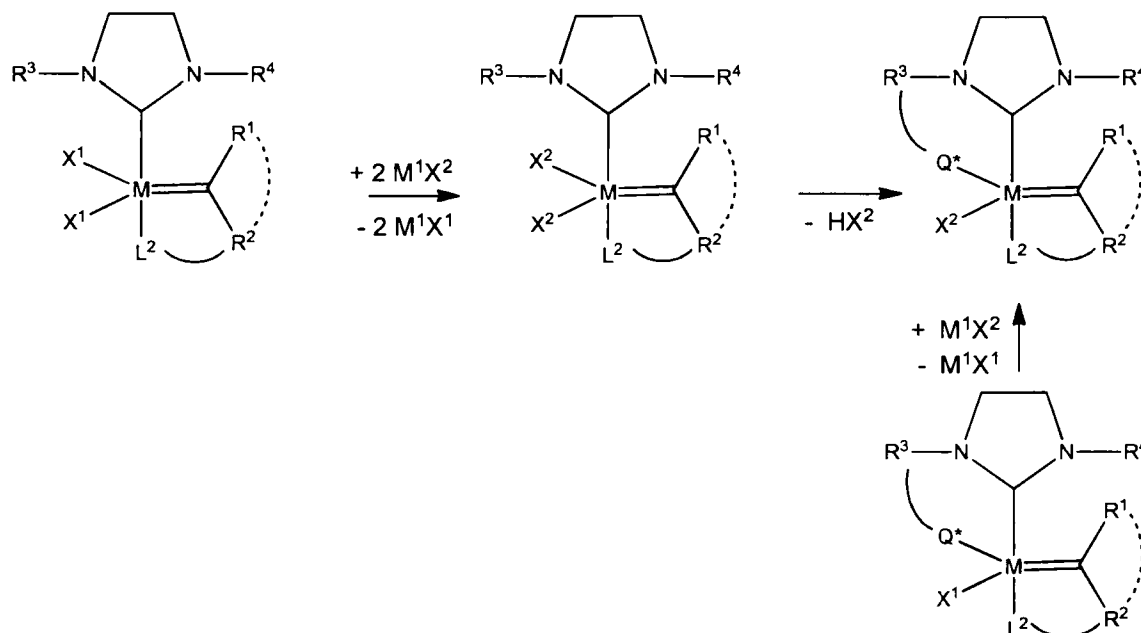
A fim de sintetizar os compostos catalisadores quelados da invenção, o seguinte procedimento sintético pode ser utilizado (Esquema 2). Na primeira etapa, dois ligantes aniônicos (X^1) do complexo do tipo 2ª geração de Grubbs são substituídos por outro ligante aniônico (X^2), mediante contato do complexo catalisador com M^1X^2 . A ativação da ligação intramolecular C-H no substituinte do ligante NHC (R^3) e a liberação do ácido (HX^2) produz em seguida o catalisador quelado da invenção. Como se mostra no esquema 3, um ligante aniônico do catalisador quelado (X^1) pode estar substituído por outro ligante aniônico (X^2) por meio da reação com a correspondente base de Lewis. Por exemplo, num aspecto da invenção, foi agora descoberto que a adição de um nitrato ligante X^2 do grupo nitrato (NO_3^-) em lugar de outro ligante aniônico X^1 proporciona catalisadores de acordo com a invenção que apresentam certas melhorias na catálise da metátase de olefinas.

Deve-se notar que uma quantidade de catalisadores de Grubbs de 2ª geração que podem ser precursores dos catalisadores quelados no esquema 2 são agora comercialmente disponíveis. Além disso, a maioria dos reagentes utilizados para troca por ligante aniônico (M^1X^2) também estão comercialmente disponíveis ou são facilmente preparados por etapa(s) de reação simples. Nesse procedimento, X^1 e X^2 são diferentes. De preferência, M^1X^1 tem menor solubilidade no meio reacional que M^1X^1 .

Esquema 2. Procedimento Geral de Síntese



Esquema 3. Procedimento de Síntese



onde, em cada um dos Esquemas 2 e 3, Mé um metal de transição do Grupo 8 (por exemplo, Ru ou Os); M¹ é um metal tal como a prata, o lítio, sódio, potássio, rubídio, célio, magnésio, cálcio, estrôncio, bário, ferro, zinco, ou tálio, X¹ e X² são independentemente qualquer ligante aniônico (por exemplo, halogênio, alquila, arila, carboxilato, alcóxi, arilóxi, sulfonato, fosfato ou nitrato), L¹, L² e L³ são, independentemente, qualquer ligante neutro de dois elétrons, em que L² pode ligar com R²; R¹ e R² são independentemente selecionados a partir de hidrogênio, hidrocarbila, hidrocarbila substituída, hidrocarbila contendo heteroátomo, hidrocarbila substituída contendo heteroátomo, e grupos funcionais, e em que R¹ pode ligar com R² e/ou L²; Q* é uma fração aniônica formadora de ponte doadora de 2 elétrons, (por exemplo, alquila, arila, carboxilato, alcóxi, arilóxi, ou sulfonato, etc.); n e k são independentemente 0 ou 1, de tal modo que L³ pode estar ou não presente, e, m é 0, 1 ou 2.

Breve Descrição dos Desenhos

A Figura 1 descreve típicos catalisadores de Grubbs selecionados;

A Figura 2 representa alguns dos catalisadores de metátese de olefinas relatados;

A Figura 3 representa a estrutura geral de compostos catalisadores Z-seletivos de metátese de olefinas;

A Figura 4 representa a estrutura cristalina por raios-X do complexo 7a tal como descrito nos Exemplos;

A Figura 5 mostra a estrutura cristalina por raios-X do complexo 7b, conforme des-

crito nos Exemplos;

A Figura 6 representa a estrutura cristalina por raios-X do complexo 11, tal como descrito nos Exemplos;

5 A Figura 7 descreve a estrutura cristalina por raios-X do complexo 18a, tal como descrito nos Exemplos;

A Figura 8 representa a estrutura cristalina por raios-X de complexos 18b, tal como descrito nos Exemplos;

A Figura 9 representa a estrutura cristalina por raios-X do complexo 18c, como descrito nos Exemplos;

10 A Figura 10 mostra a estrutura cristalina por raios-X de complexos 19a, tal como descrito nos Exemplos;

A Figura 11 mostra a estrutura cristalina por raios-X de complexos 21a, tal como descrito nos Exemplos;

15 A Figura 12 mostra a estrutura cristalina por raios-X do complexo 22a, tal como descrito nos Exemplos;

A Figura 13 ilustra a estrutura cristalina por raios-X do complexo 24d, conforme descrito nos Exemplos.

Descrição Detalhada da Invenção

Terminologia e Definições

20 A menos que de outro modo indicado, a invenção não está limitada a reagentes específicos, substituintes, catalisadores, as condições da reação, ou semelhantes, que como tal, podem variar. É também para ser compreendido que a terminologia aqui utilizada é para o propósito de descrever apenas modalidades particulares, e não é para ser interpretada como sendo limitante.

25 Tal como é utilizado na especificação e nas reivindicações anexas, as formas singulares “um”, “uma”, e “o” incluem referentes plurais a menos que o contexto dite claramente o contrário. Assim, por exemplo, a referência a “uma α -olefina” inclui uma única α -olefina, bem como uma combinação ou mistura de duas ou mais α -olefinas, referência a “um substituinte” compreende um único substituinte; bem como dois ou mais substituintes, e semelhantes.

30 Tal como é utilizado na especificação e nas reivindicações anexas, os termos “por exemplo”, “tal como” ou “incluindo” são destinados a apresentar exemplos que esclarecem o assunto de forma mais geral. A menos que de outro modo especificado, estes exemplos são fornecidos apenas como um auxílio para a compreensão da invenção, e não se destinam a

35 ser limitantes de nenhuma forma.

Nessa especificação e nas reivindicações que se seguem, será feita referência a uma quantidade de termos, que terão os seguintes significados:

O termo “alquila”, tal como aqui utilizado refere-se tipicamente a um grupo hidrocarboneto saturado linear, ramificado ou cíclico, embora não necessariamente contendo de 1 a cerca de 24 átomos de carbono, de preferência de 1 a cerca de 12 átomos de carbono, tal como metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, isobutila, t-butila, octila, decila, e semelhantes, assim como grupos cicloalquila tal como ciclopentila, cicloexila e semelhantes. Geralmente, embora não necessariamente, de novo, os grupos alquila aqui conter de 1 a cerca de 12 átomos de carbono. O termo “alquila inferior” significa um grupo alquila com 1 a 6 átomos de carbono, e o termo específico “cicloalquila” pretende significar um grupo alquila cíclico, possuindo tipicamente de 4 a 8, de preferência 5 a 7, átomos de carbono. O termo “alquila substituída” se refere a uma alquila substituída com um ou mais grupos substituintes, e os termos “alquila contendo heteroátomo” e “heteroalquila” se refere a uma alquila no qual pelo menos um átomo de carbono está substituído com um heteroátomo. Se não for indicado de outra forma, os termos “alquila” e “alquila inferior” incluem alquila linear, ramificada, cíclica, não substituída, substituída, e/ou alquila contendo heteroátomo e alquila inferior, respectivamente.

O termo “alquilenos”, tal como aqui utilizado refere-se a um difuncional grupo alquila linear, ramificado, ou cíclico, onde a “alquila” é como definido acima.

O termo “alquenila”, tal como aqui utilizado refere-se a um grupo hidrocarboneto linear, ramificado, ou cíclico de 2 até cerca de 24 átomos de carbono contendo pelo menos uma dupla ligação, tal como etenila, n-propenila, isopropenila, n-butenila, isobutenila, octenila, dequenila, tetradequenila, hexadequenila, eicosenila, tetracosenila, e semelhantes. Grupos alquenila aqui preferidos contêm de 2 a cerca de 12 átomos de carbono. O termo “alquenila inferior” significa um grupo alquenila de 2 a 6 átomos de carbono, e o termo específico “cicloalquenila” significa um grupo alquenila cíclico, tendo de preferência 5 a 8 átomos de carbono. O termo “alquenila substituído” refere-se à alquenila substituída com um ou mais grupos substituintes, e os termos “alquenila contendo heteroátomo” e “heteroalquenila” se refere à alquenila, em que pelo menos um átomo de carbono está substituído com um heteroátomo. Se não for indicado de outra forma, os termos “alquenila” e “alquenila inferior” incluem grupos alquenila linear, ramificado, cíclico, não substituído, substituído, e/ou alquenila contendo heteroátomo e alquenila inferior, respectivamente.

O termo “alquilenos”, tal como aqui utilizado refere-se a um grupo alquenila bifuncional linear, ramificado, ou cíclico, onde a “alquenila” é como definido acima.

O termo “alquinila”, tal como aqui utilizado refere-se a um grupo hidrocarboneto linear ou ramificado de 2 a cerca de 24 átomos de carbono contendo pelo menos uma ligação tripla, como etinila, n-propinila, e semelhantes. Os grupos alquinila aqui preferidos contêm de 2 a cerca de 12 átomos de carbono. O termo “alquinila inferior” significa um grupo alquinila de 2 a 6 átomos de carbono. O termo “alquinila substituída” se refere a um grupo alquinila

substituído com um ou mais grupos substituintes, e os termos “alquinila contendo heteroátomo” e “heteroalquinila” se referem à alquinila em que pelo menos um átomo de carbono está substituído com um heteroátomo. Se não for indicado de outra forma, os termos “alquinila” e “alquinila inferior” incluem grupo alquinila linear, ramificado, não substituído, substituído, e/ou alquinila contendo heteroátomo e alquinila inferior, respectivamente.

O termo “alcóxi”, tal como aqui utilizado significa um grupo alquila ligado através de uma única ligação éter terminal; isto é, um grupo “alcóxi” pode ser representado como-O-alquila, onde a alquila é como definido acima. Um grupo “alcóxi inferior” significa um grupo alcóxi contendo 1 a 6 átomos de carbono. Analogamente, “alqueniloxi” e “alqueniloxi inferior”, respectivamente, se referem a um grupo alquenila e grupo alquenila inferior ligado através de uma única ligação éter terminal, e “alquiniloxi” e “alquiniloxi inferior”, respectivamente, se referem a um grupo alquinila e um grupo alquinila inferior, ligados através de uma unidade éter terminal.

O termo “arila” tal como aqui utilizado e salvo especificação em contrário, refere-se a um substituinte aromático que contém um único anel aromático ou múltiplos anéis aromáticos que estão fundidos em conjunto, ligados diretamente ou indiretamente ligados (tal que diferentes anéis aromáticos são ligados a um grupo comum tal como uma fração metileno ou fração etileno). Grupos arila preferidos contêm de 5 a 24 átomos de carbono, e grupos arila particularmente preferidos contêm de 5 a 14 átomos de carbono. Grupos arila representativos contêm um anel aromático ou dois anéis aromáticos fundidos ou articulados, por exemplo, fenila, naftila, bifenila, difeniléter, difenilamina, benzofenona e semelhantes. “Arila substituída” se refere a qualquer fração arila substituída com um ou mais grupos substituintes, e os termos “arila contendo heteroátomo” e “heteroarila” se referem a substituintes arila em que pelo menos um átomo de carbono está substituído com um heteroátomo, como será mais detalhadamente descrito adiante.

O termo “arilóxi” como usado aqui se refere a um grupo arila ligado através de uma única ligação éter terminal, em que “arila” é como definido acima. Um grupo “arilóxi” pode ser representado como -O-arila onde arila é como definido acima. Grupos arilóxi preferidos contêm de 5 a 24 átomos de carbono, e grupos arilóxi particularmente preferidos contêm de 5 a 14 átomos de carbono. Exemplos de grupos arilóxi incluem, sem limitação, fenoxi, o-halo-fenoxi, m-halo-fenoxi, p-halo-fenoxi, o-metoxi-fenoxi, m-metoxi-fenoxi, p-metoxi-fenoxi, 2,4-dimetoxi-fenoxi, 3,4,5-trimetoxi-fenoxi e similares.

O termo “alcarila” se refere a um grupo arila com um substituinte alquila, e o termo “aralquila” se refere a um grupo alquila com um substituinte arila, em que “arila” e “alquila” são como acima definido. Alcarila e aralquila preferidas contêm de 6 a 24 átomos de carbono, e grupos alcarila e aralquila particularmente preferidos contêm de 6 a 16 átomos de carbono. Grupos alcarila incluem, por exemplo, p-metilfenila, 2,4-dimetilfenila, p-cicloexilfenila,

2,7-dimetilnaftil, 7-ciclooctilnaftila, 3-etil-ciclopenta-1,4-dieno, e semelhantes. Exemplos de grupos araquila incluem, mas não se limitam a, benzila, 2-fenil-etila, 3-fenil-propila, 4-fenil-butila, 5-fenil-pentila, 4-fenilcicloexila, 4-benzilcicloexila, 4-fenilcicloexilmetil, 4-benzilcicloexilmetila, e semelhantes. Os termos “alcarilóxi” e “Araquilóxi” se referem aos substituintes de fórmula -OR, em que R é alcarila ou araquila, respectivamente, como se acabou de definir.

O termo “acila” se refer a substituintes possuindo a fórmula - (CO)-alquila, -(CO)-arila, ou - (CO)-araquila, e o termo “acilóxi” se refere a substituintes possuindo a fórmula -O-(CO)-alquila, -O-(CO)-arila, ou -O-(CO)-araquila, em que “alquila”, “arila”, e “araquila” são como definido acima.

Os termos “cíclico” e “anel” se referem a grupos alicíclicos ou aromáticos que podem ou não podem estar substituídos e/ou contendo heteroátomo, e que podem ser monocíclicos, bicíclicos ou policíclicos. O termo “alícíclico” é utilizado no sentido convencional para se referir a um radical cíclico alifático, em oposição a um radical cíclico aromático, e pode ser monoclico, biclico, ou policíclico.

Os termos “halo” e “halogênio” são usados no sentido convencional para se referir a um substituinte cloro, bromo, flúor, ou iodo.

O termo “hidrocarbila” se refere a radicais hidrocarbilas univalentes contendo de 1 a cerca de 30 átomos de carbono, de preferência 1 a cerca de 24 átomos de carbono, mais preferivelmente 1 a cerca de 12 átomos de carbono, incluindo espécies lineares, ramificadas, cíclicas, saturadas e insaturadas, tal como grupos alquila, grupos alquenila, grupos arila, e semelhantes. O termo “hidrocarboneto inferior” significa um grupo hidrocarbila de 1 a 6 átomos de carbono, de preferência 1 a 4 átomos de carbono, e o termo “hidrocarbilen” pretende significar um grupo hidrocarbila divalente contendo de 1 a cerca de 30 átomos de carbono, de preferência 1 a cerca de 24 átomos de carbono, mais preferencialmente de 1 a cerca de 12 átomos de carbono, incluindo espécies lineares, ramificadas, cíclicas, saturadas e insaturadas. O termo “hidrocarbilen inferior” pretende significar um grupo hidrocarbilen de 1 a 6 átomos de carbono. “Hidrocarbila substituída” se refere a hidrocarbila substituída com um ou mais grupos substituintes, e os termos “hidrocarbila contendo heteroátomo” se refere a hidrocarbila em que pelo menos um átomo de carbono está substituído com um heteroátomo. Do mesmo modo, “hidrocarbilen substituído” se refere a hidrocarbilen substituído com um ou mais grupos substituintes, e os termos “hidrocarbilen contendo heteroátomo” e “heteroidrocarbilen” se referem a hidrocarbilen substituído com um ou mais grupos substituintes, e os termos “hidrocarbilen contendo heteroátomo” e heteroidrocarbilen se referem a hidrocarbilen em que pelo menos um átomo de carbono está substituído com um heteroátomo. A menos que de outro modo indicado, o termo “hidrocarbila” e “hidrocarbilen” são para serem interpretados como a incluir frações

hidrocarbila e hidrocarbilenos contendo substituídas e/ou contendo heteroátomo, respectivamente.

O termo “contendo heteroátomo” como em um “grupo hidrocarbila contendo heteroátomo” se refere a uma molécula de hidrocarboneto ou um fragmento molecular hidrocarbila em que um ou mais átomos de carbono está substituído com um átomo diferente de carbono; por exemplo, nitrogênio, oxigênio, enxofre, fósforo ou silício, tipicamente nitrogênio, oxigênio ou enxofre. Da mesma forma, o termo “heteroalquila” se refere a um substituinte alquila que contém heteroátomo e os termos “heteroarila” e “heteroaromático”, respectivamente, se referem substituintes “arila” e “aromático” que contém heteroátomo e semelhantes. Deve ser notado que um grupo “heterocíclico” ou um composto pode ser ou não aromático, e ainda que “heterocíclico” pode ser monocíclico, bicíclico ou policíclico, tal como descrito acima, com respeito ao termo “arila”. Exemplos de grupos heteroalquila incluem alcoxiarila, alquila alquilsulfanila-substituída, aminoalquila N-alquilada e semelhantes. Exemplos de substituintes heteroarila incluem pirrolila, pirrolidinila, piridinila, quinolinila, indolila, pirimidinila, imidazolila, 1,2,4-triazolila, tetrazolila, etc., e exemplos de grupos alicíclicos contendo heteroátomo são pirrolidino, morfolino, piperazino, piperidino, etc.

Por “substituído” como em “hidrocarbila substituída”, “alquila substituída”, “arila substituída” e semelhantes, conforme mencionado em algumas das definições acima mencionadas, entende-se que na hidrocarbila, alquila, arila, ou outra fração, pelo menos, um átomo de hidrogênio ligado a um átomo de carbono (ou a outro) está substituído com um ou mais substituintes que não hidrogênio. Tais exemplos de substituintes incluem, sem limitação: grupos funcionais aqui referidos como “Fn”, como halo, hidróxi, sulfidril, alcóxi C₁-C₂₄, alqueniloxi C₂-C₂₄, alquiniloxi C₂-C₂₄, ariloxi C₅-C₂₄, aralquiloxi C₆-C₂₄, alcariloxi C₆-C₂₄, acil (incluindo alquilcarbonil C₂-C₂₄ (-CO-alquil) e arilcarbonil C₆-C₂₄ (-CO-aril)), aciloxi (-O-acil, including alquilcarboniloxi C₂-C₂₄ (-O-CO-alquil) e arilcarboniloxi C₆-C₂₄ (-O-CO-aril)), alcóxicarbonil C₂-C₂₄ (-CO-O-alquil), arilóxicarbonil C₆-C₂₄ (-CO-O-aril), halocarbonil (-CO)-X onde X é halo, alquilcarbonato C₂-C₂₄ (-O-(CO)-O-alquil), arilcarbonato C₆-C₂₄ (-O-(CO)-O-aril), carboxi (-COOH), carboxilato (-COO⁻), carbamoil (-CO)-NH₂, mono-(alquil C₁-C₂₄)-substituída carbamoil (-CO)-NH(alquil C₁-C₂₄), di-(alquil C₁-C₂₄)-substituída carbamoil (-CO)-N(alquil C₁-C₂₄)₂, mono-(haloalquil C₁-C₂₄)-substituída carbamoil (-CO)-NH(alquil C₁-C₂₄), di-(haloalquil C₁-C₂₄)-substituída carbamoil (-CO)-N(alquil C₁-C₂₄)₂, mono-(aril C₅-C₂₄)-substituída carbamoil (-CO)-NH-aril, di-(aril C₅-C₂₄)-substituída carbamoil (-CO)-N(aril C₅-C₂₄)₂, di-N-(alquil C₁-C₂₄),N-(aril C₅-C₂₄)-substituída carbamoil, tiocarbamoil (-CS)-NH₂, mono-(alquil C₁-C₂₄)-substituída tiocarbamoil (-CO)-NH(alquil C₁-C₂₄), di-(alquil C₁-C₂₄)-substituída tiocarbamoil (-CO)-N(alquil C₁-C₂₄)₂, mono-(aril C₅-C₂₄)-substituída tiocarbamoil (-CO)-NH-aril, di-(aril C₅-C₂₄)-substituída tiocarbamoil (-CO)-N(aril C₅-C₂₄)₂, di-N-(alquil C₁-C₂₄),N-(aril C₅-C₂₄)-substituída tiocarbamoil, carbamido (-NH-CO)-

NH₂), ciano(-C=N), cianato (-O-C=N), tiocianato (-S-C=N), formil (-CO-H), tioformil (-CS-H), amino (-NH₂), mono-(alquil C₁-C₂₄)-substituída amino, di-(alquil C₁-C₂₄)-substituída amino, mono-(aril C₅-C₂₄)-substituída amino, di-(aril C₅-C₂₄)-substituída amino, C₂-C₂₄ alquilamido (-NH-(CO)-alquil), C₆-C₂₄ arilamido (-NH-(CO)-aril), imino (-CR=NH onde R = hidrogênio, alquila C₁-C₂₄, arila C₅-C₂₄, alcarila C₆-C₂₄, etc.), alquilimino C₂-C₂₀ (-CR=N(alquil), onde R = hidrogênio, alquila C₁-C₂₄, arila C₅-C₂₄, alcarila C₆-C₂₄, aralquila C₆-C₂₄, etc.), arilimino (-CR=N(aril), onde R = hidrogênio, alquila C₁-C₂₀, arila C₅-C₂₄, alcaril C₆-C₂₄, aralquil C₆-C₂₄, etc.), nitro (-NO₂), nitroso (-NO), sulfo (-SO₂-OH), sulfonato (-SO₂-O⁻), alquilsulfanil C₁-C₂₄ (-S-alquil; também denominado "alquilthio"), arilsulfanil C₅-C₂₄ (-S-aril; também denominado "ariltio"), alquilsulfinil C₁-C₂₄ (-SO-alquil), arilsulfinil C₅-C₂₄ (-SO-aril), alquilsulfonil C₁-C₂₄ (-SO₂-alquil), monoalquilaminosulfonil C₁-C₂₄-SO₂-N(H) alquil), dialquilaminosulfonil C₁-C₂₄-SO₂-N(alquil)₂, arilsulfonil C₅-C₂₄ (-SO₂-aril), boril (-BH₂), borono (-B(OH)₂), boronato (-B(OR)₂ onde R is alquila ou outra hidrocarbila), fosfono (-P(O)(OH)₂), fosfonato (-P(O)(O⁻)₂), fosfinato (-P(O)(O⁻)), fosfo (-PO₂), e fosfino (-PH₂); e as frações hidrocarbila alquila C₁-C₂₄ alquil (preferivelmente alquila C₁-C₁₂, mais preferivelmente alquila C₁-C₆), alquenila C₂-C₂₄ (preferivelmente alquenila C₂-C₁₂, mais preferivelmente alquenila C₂-C₆), alquinila C₂-C₂₄ (preferivelmente alquinila C₂-C₁₂, mais preferivelmente alquinila C₂-C₆), arila C₅-C₂₄ (preferivelmente arila C₅-C₁₄), alcarila C₆-C₂₄ (preferivelmente alcarila C₆-C₁₆), e aralquila C₆-C₂₄ (preferivelmente aralquila C₆-C₁₆).

Por "funcionalizado", como em "hidrocarbila funcionalizada", "alquila funcionalizada" "olefina funcionalizada", "olefina cíclica funcionalizada", e semelhante, é significado que na hidrocarbila, alquila, olefina, olefina cíclica, ou outra fração, a outra parte, pelo menos, um átomo de hidrogênio ligado a um átomo de carbono (ou a outros) está substituído com um ou mais grupos funcionais, tais como aqueles acima descritos. O termo "grupo funcional" é destinado a incluir quaisquer espécies funcionais que seja adequada para os usos aqui descritos. Em particular, tal como é aqui utilizado, um grupo funcional pode necessariamente possuir a capacidade para reagir com, ou se ligar a, aos correspondentes grupos funcionais numa superfície substrato.

Além disso, os grupos funcionais acima mencionados podem, se um determinado grupo permite, ser ainda substituído com um ou mais grupos funcionais adicionais ou com uma ou mais frações hidrocarbila, tais como aquelas especificamente enumeradas acima. Analogamente, os grupos hidrocarbila supra mencionados podem estar ainda substituídos com um ou mais grupos funcionais ou frações hidrocarbila adicionais; tais como aquelas especificamente enumeradas.

"opcional", ou "opcionalmente", significa que a circunstância subsequente descrita pode ocorrer ou não, tal que a descrição inclui casos onde a circunstância ocorre e casos em que não ocorre. Por exemplo, a frase "opcionalmente substituído" significa que um subs-

tituinte diferente de hidrogênio pode estar presente, ou não, em um dado átomo, e, desse modo, a descrição inclui estruturas nas quais um substituinte não hidrogênio está presente e estruturas em que um substituinte não hidrogênio não está presente.

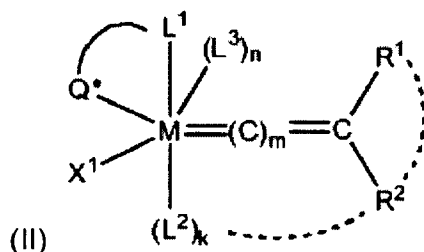
Complexos Catalisadores

Em geral, os complexos catalisadores da invenção compreendem um metal do Grupo 8 (M), uma fração alquilideno ($=CR^1R^2$), ou, mais geralmente ($= (C)_m CR^1R^2$), um ligante aniônico (X^1), dois ou três ligantes neutros (L^1 , L^2 e L^3) e uma fração aniônica formadora de ponte doadora de 2 elétrons (Q^*), que forma uma estrutura de quelato em conjunto com L^1 e M. Os catalisadores adequados geralmente têm a fórmula (I)



Onde X^1 é qualquer ligante aniônico, L^1 , L^2 , e L^3 são, independentemente, qualquer ligante neutro doador de elétrons, k é 0 ou 1, m é 0, 1, ou 2, Q^* é uma fração aniônica formadora de ponte doadora de 2 elétrons que liga L^1 e M, M é um metal de transição do Grupo 8, e R^1 e R^2 são, independentemente, hidrogênio, hidrocarbila, hidrocarbila substituída, hidrocarbila contendo heteroátomo, hidrocarbila substituída contendo heteroátomo, ou grupos funcionais.

O complexo de catalisador de metátese de olefinas é preferencialmente um complexo de metal de transição do Grupo 8 possuindo a estrutura de fórmula (II)



em que:

M é um metal de transição do Grupo 8;

L^1 , L^2 e L^3 são ligantes neutros doadores de elétrons;

Q^* é um uma fração aniônica formadora de ponte doadora de 2 elétrons que liga L^1 e M, que pode, em conjunto com L^1 e M, formar um ou mais grupos cíclicos;

n é 0 ou 1, de tal modo que L^3 pode estar ou não presente;

m é 0, 1 ou 2; k é 0 ou 1;

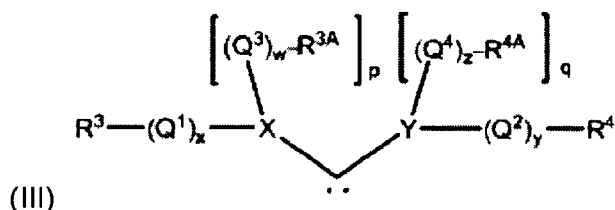
X^1 é um ligante aniônico; e

R^1 e R^2 são independentemente selecionados a partir de hidrogênio, hidrocarbila, hidrocarbila substituída, hidrocarbila contendo heteroátomo, hidrocarbila substituída contendo heteroátomo, e grupos funcionais, em que quaisquer dois ou mais de X^1 , Q^* , L^1 , L^2 , L^3 , R^1 e R^2 podem ser tomados em conjunto para formar um ou mais grupos cíclicos, e em que ainda qualquer um ou mais de X^1 , Q^* , L^1 , L^2 , L^3 , R^1 e R^2 pode ser ligado a um suporte. Tal como mostrado na fórmula (II), L^2 pode estar opcionalmente ligado a R^1 ou R^2 , e R^1 podem

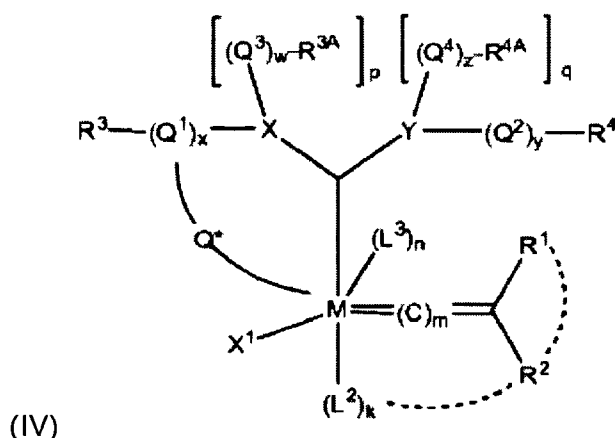
estar opcionalmente ligados a R^2 .

Os catalisadores preferidos contêm Ru ou Os como o metal de transição do Grupo 8, com Ru sendo particularmente preferido.

Os catalisadores de acordo com a fórmula (II) podem ser convenientemente descritos de acordo com certas características estruturais. Num primeiro grupo de catalisadores, vulgarmente referidos como catalisadores de segunda geração do tipo Grubbs, L^1 na fórmula (II) é um ligante carbeno tendo a estrutura da fórmula (III)



tal que o complexo pode ter a estrutura de fórmula (IV)



onde M, m, n, X^1 , L^2 , L^3 , R^1 , e R^2 são como definido para o primeiro grupo de catalisadores, e os substituintes restantes são como a seguir.

X e Y são tipicamente heteroátomos selecionados de N, O, S e P. Uma vez que O e S são divalentes, p é necessariamente zero quando X é O ou S, q é necessariamente zero quando Y é O ou S, e k é zero ou 1. No entanto, quando X é N ou P, então p é 1, e quando Y é N ou P, então q é 1. Em certas modalidades, X e Y são N.

Q^* é uma fração aniônica formadora de ponte doadora de 2 elétrons que liga L^1 e M, e pode ser hidrocarbilenos (incluindo hidrocarbilenos substituídos, hidrocarbilenos contendo heteroátomo, e hidrocarbilenos substituídos contendo heteroátomo, tal como alquilenos substituídos e/ou contendo heteroátomo) ou $-(CO)-$, e W, X, Y e Z são, independentemente, zero ou 1, o que significa que cada ligante é opcional. Embora não limitado a isso, em um aspecto, Q^* pode ligar Q^1 a M através de uma ligação metal-carbono.

Q^1 , Q^2 , Q^3 e Q^4 são ligantes, por exemplo, hidrocarbilenos (incluindo hidrocarbilenos substituídos, hidrocarbilenos contendo heteroátomo, e hidrocarbilenos substituídos contendo heteroátomo, tal como alquilenos substituídos e/ou alquilenos contendo heteroátomo) ou $-(CO)-$.

, e W, X, Y e Z são, independentemente, zero ou 1, o que significa que cada ligante é opcional. Embora não limitante, num aspecto, Q^1 pode ser ligado a M por Q^* através de uma ligação metal-carbono. Dois ou mais substituintes em átomos adjacentes dentro de Q^1 , Q^2 , Q^3 e Q^4 podem também ser ligados para formar um grupo cíclico adicional.

5 R^3 , R^{3A} , R^4 , e R^{4A} são independentemente selecionados de entre hidrogênio, hidrocarbila, hidrocarbila substituída, hidrocarbila contendo heteroátomo, e hidrocarbila substituída contendo heteroátomo (por exemplo, alquila C1-C20, alquenila C₂-C₂₀, alquinila C₂-C₂₀, arila C5-C24, alquilarila C₆-C₂₄, aralquila C₆-C₂₄, etc.), uma hidrocarbila substituída (por exemplo, substituídas alquila C1-C20, alquenila C2-C20, alquinila C2-C20, arila C5-C24, 10 alcarila C6-C24, aralquila C6-C24, etc.), hidrocarbila contendo heteroátomo (por exemplo, substituídas alquila C1-C20, alquenila C2-C20, alquinila C2-C20, arila C5-C24, alcarila C6-C24, aralquila C6-C24, contendo heteroátomo, etc.), e hidrocarbila substituída contendo heteroátomo (por exemplo, substituídas alquila C1-C20, alquenila C2-C20, alquinila C2-C20, arila C5-C24, alcarila C6-C24, aralquila C6-C24, contendo heteroátomo, etc.), e grupos funcionais. 15

X^1 é um ligante aniônico e, como descrito abaixo, podem ser ligados entre si para formar um grupo cíclico, tipicamente embora não necessariamente um anel de cinco a oito membros. Tipicamente, X^1 é hidrogênio, halogeneto, nitrato, ou um dos seguintes grupos: alquila C1-C20, arila C5-C24, alcóxi C1-C20, alquilcarboxilato C1-C20, arilóxi C5-C24, alcoxycarbonila C2-C20, arilóxicarbonila C6-C24, arilcarboxilato C6-C24, acila C2-C24, aciloxi 20 C2-C24, alquilsulfonato C1-C20, arilsulfonato C5-C24, alquilsulfanila C1-C20, arilsulfanila C5-C24, alquilsulfinila C1-C20, ou arilsulfinila C5-C24. X^1 pode estar opcionalmente substituído com uma ou mais frações selecionadas a partir de alquila C1-C12, alquilcarboxilato C1-C20, alcóxi C1-C12, arila C5-C24, arilcarboxilato C6-C₂₄, e haleto, que pode por sua vez, 25 com exceção de haleto, estar ainda substituído com um ou mais grupos selecionados de haleto, alquila C1-C6, alquilcarboxilato C1-C20, alcóxi C1-C6, e fenila. Em algumas modalidades, X^1 é benzoato, pivalato, acila C2-C6, alcóxicarbonila C2-C6, alquila C1-C6, fenóxi, alcóxi C1-C6, alquilsulfanila C1-C6, arila, ou alquilsulfonila C1-C6. Mais especificamente, X^1 pode ser CF₃CO₂, CH₃CO₂, CH₃CH₂CO₂, CFH₂CO₂, (CH₃)₃CO₂, (CH₃)₂CHCO₂, 30 (CF₃)₂(CH₃)CO₂, (CF₃)(CH₃)₂CO₂, benzoato, naftilato, tosilato, mesilato, or trifluorometanosulfonato. Em uma modalidade preferida, X^1 é nitrato (NO₃⁻).

R^1 e R^2 são independentemente selecionados a partir de hidrogênio, hidrocarbila (por exemplo, alquila C1-C20, alquenila C2-C20, alquinila C2-C20, arila C5-C24, alcarila C6-C24, aralquila C6-C24, etc.), hidrocarbila substituída (por exemplo, substituídas alquila C1-C20, alquenila C2-C20, alquinila C2-C20, arila C5-C24, alcarila C6-C24, aralquila C6-C24, etc.), hidrocarbila contendo heteroátomo (por exemplo, contendo heteroátomo Alquila C1-C20, alquenila C2-C20, alquinila C2-C20, arila C5-C24, alcarila C6-C24, C6-C24 aralquila, etc.) e hidrocarbila

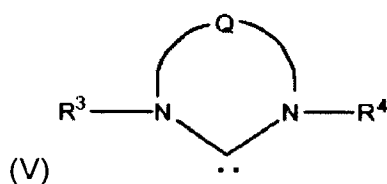
substituída contendo heteroátomo (por exemplo, substituídas contendo heteroátomo, alquila C1-C20, alquenila C2-C20, alquinila C2-C20, arila C5-C24, alcarila C6-C24, C6-C24 aralquila, etc.), e grupos funcionais. R¹ e R² podem também ser ligados para formar um grupo cíclico, que pode ser alifático ou aromático, e podem conter substituintes e/ou heteroátomos. Geralmente, tal grupo cíclico conterà de 4 a 12, preferencialmente 5, 6, 7 ou 8 átomos no anel.

Em certos catalisadores, R¹ é hidrogênio e R² é selecionado de alquila C1-C20, alquenila C2-C20, e arila C5-C24, mais preferivelmente de alquila C1-C6, alquenila C2-C6, e arila C5-C14. Ainda mais preferencialmente, R² representa um grupo fenila, vinila, metila, isopropila, ou t-butila, opcionalmente substituído com um ou mais radicais selecionados a partir de alquila C1-C6, alcóxi C1-C6, e fenila. Mais preferencialmente, R² representa um grupo fenila ou vinila substituído com um ou mais radicais selecionados a partir de metila, etila, cloro, bromo, iodo, flúor, nitro, dimetilamino, metila, metoxi, e fenila. Mais especificamente, R² pode ser fenila ou -C=C(CH₃)₂.

Qualquer dois ou mais (tipicamente dois, três ou quatro) de X¹, Q*, L¹, L², L³, R¹ e R² podem ser tomados em conjunto para formar um grupo cíclico, incluindo ligantes bidentados ou ligantes multidentados, conforme divulgado, por exemplo, na Patente U.S. No. 5.312.940 de Grubbs et al. Quando qualquer um de X¹, Q*, L¹, L², L³, R¹ e R² são ligados de modo a formar grupos cíclicos, estes grupos cíclicos podem conter de 4 a 12, preferencialmente 4, 5, 6, 7 ou 8 átomos, ou podem compreender dois ou três de tais anéis, que podem estar fundidos ou ligados.

Além disso, dois ou mais de Q*, L¹, L², L³, R¹, R², R³, R^{3A}, R⁴, e R^{4A} podem ser tomados juntos para formar um grupo cíclico.

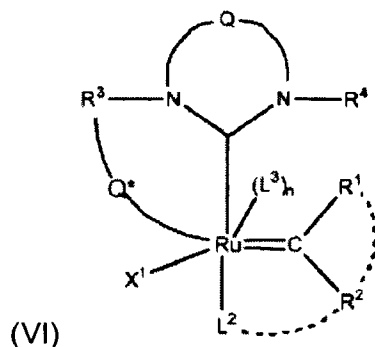
Preferivelmente, R^{3A} e R^{4A} são ligados para formar um grupo cíclico tal que o ligante carbeno possui a estrutura de fórmula (V)



onde R³ e R⁴ são definidos acima, com preferivelmente R³ sendo alicíclico e R⁴ sendo aromático.

Q representa um ligante, tipicamente um ligante hidrocarbilenos, incluindo hidrocarbilenos substituído, hidrocarbilenos contendo heteroátomo, e ligantes hidrocarbilenos substituídos contendo heteroátomo, em que dois ou mais substituintes em átomos adjacentes dentro de Q podem também estar ligados para formar uma estrutura cíclica adicional, que pode similarmente estar substituída para proporcionar uma estrutura policíclica fundida de dois até cerca de cinco grupos cíclicos. Q é geralmente, embora novamente não necessariamente, uma ligação de dois átomos ou uma ligação de três átomos.

Quando M é rutênio, os complexos têm a estrutura de fórmula (VI)



Em modalidades mais particulares, o símbolo Q representa uma ligação de dois átomos possuindo a estrutura $-\text{CR}^{11}\text{R}^{12}-\text{CR}^{13}\text{R}^{14}-$ ou $-\text{CR}^{11}=\text{CR}^{13}-$, preferivelmente $-\text{CR}^{11}\text{R}^{12}-\text{CR}^{13}\text{R}^{14}-$, em que R^{11} , R^{12} , R^{13} e R^{14} são independentemente selecionados entre hidrogênio, hidrocarbila, hidrocarbila substituída, hidrocarbila contendo heteroátomo, hidrocarbila substituída contendo heteroátomo, e grupos funcionais. Exemplos de grupos funcionais adequados incluem carboxila, alcóxi C1-C20, arilóxi C5-C24, alcóxi C2-C20, alcóxi C5-C24, acilóxi C2-C24, alquiltio C1-C20, ariltio C5-C24, alquilsulfonila C1-C20, e alquilsulfonila C1-C20, opcionalmente substituídos com um ou mais radicais selecionados a partir de alquila C₁-C₁₂, alcóxi C₁-C₁₂, arila C5-C14, hidroxila, sulfidril, formila, e haleto. R^{11} , R^{12} , R^{13} e R^{14} são preferivelmente independentemente selecionados a partir de hidrogênio, alquila C1-C12, alquila C1-C12, heteroalquila C1-C12, heteroalquila substituída C1-C12, fenil e fenila substituída. Alternativamente, quaisquer dois de R^{11} , R^{12} , R^{13} e R^{14} podem ser ligados entre si para formar uma estrutura anel substituída ou não substituída, saturada ou não saturada, por exemplo, um grupo alicíclico C4-C12 ou um grupo arila C5 ou C6, que pode estar propriamente substituído, por exemplo, com grupos alicíclicos ou aromáticos ligados ou fundidos, ou com outros substituintes. Num aspecto adicional, qualquer de um ou mais de R^{11} , R^{12} , R^{13} e R^{14} compreende um ou mais dos ligantes.

Em aspectos mais particulares, R^3 e R^4 podem ser alquila ou arila, e podem ser independentemente selecionados de entre alquila, arila, cicloalquila, heteroalquila, alquenila, alquini-la, e halogênio ou grupos contendo halogênios. Mais especificamente, R^3 e R^4 podem ser selecionados de forma independente a partir de alquila C1-C20, cicloalquila C5-C14, heteroalquila C1-C20, ou haleto. Adequados grupos alquila incluem, sem limitação, metila, etila, n-propila, isopropila, isopropila, n-butila, isobutila, t-butila, octila, decila, e semelhantes; grupos cicloalquila adequados incluem ciclopentila, cicloexila, adamantila, pinenila, terpenos e derivados terpenóides e semelhantes; grupos alquenila adequados incluem etenila, n-propenila, isopropenila, n-butenila, isobutenila, octenila, dequenila, tetradequenila, hexadequenila, eicosenila, tetracosenila, e semelhantes; grupos alquini-la adequados incluem etinila, n-propinila, e semelhantes.

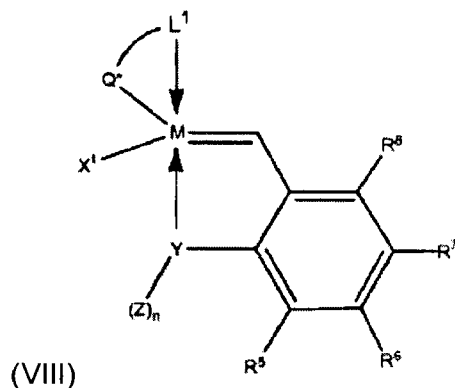
Quando R^3 e R^4 são aromáticos, cada um pode ser independentemente composto de dois ou mais anéis aromáticos, os quais podem estar ou não substituídos, por exemplo, R^3 e R^4 podem ser fenila, fenila substituída, bifenila, bifenila substituída; ou semelhantes. Numa modali-

dade particular, R^3 e R^4 são independentemente uma fenila não substituída ou fenila substituída com até três substituintes selecionados de alquila C1-C20, alquilcarboxilato C1-C20, substituo C1-C20 alquila, heteroalquila C1-C20, heteroalquila C1-C20 substituída, arila C5-C24, arila C5-C24 substituída, heteroarila C5-C24, aralquila C6-C₂₄, ou haleto. De preferência, quaisquer substituintes presentes são hidrogênio, alquila C1-C12, alcóxi C1-C12, arila C5-C14, arila C5-C14 substituída, ou haleto. Mais particularmente, R^3 e R^4 podem estar independentemente substituídos com hidrogênio, alquila C1-C4, alquilcarboxilato C1-C4, alcóxi C1-C4, arila C5-C14, arila C5-C14 substituída, ou haleto. Como um exemplo, R^3 e R^4 são selecionados a partir de ciclopentila, cicloexila, adamantila, norbonenila, pinenila, terpenos e derivados terpenóides, metila, diisopropilfenila ou, mais geralmente, cicloalquila substituída com um, dois ou três grupos alquila C1-C4 ou alcóxi C1-C4, ou uma combinação destes.

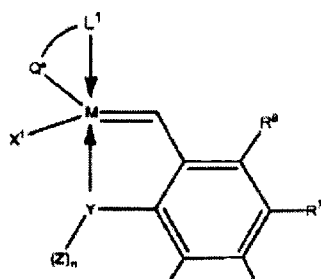
Num outro grupo de catalisadores que têm a estrutura de fórmula (II), M, m, n, X^1 , Q^* , R^1 e R^2 são tal como definido para o primeiro grupo de catalisadores, L^1 é um ligante neutro doador de elétrons fortemente coordenante, tal como qualquer daqueles descritos para o primeiro e segundo grupos de catalisadores, e L^2 e L^3 são ligantes neutros doadores de elétrons fracamente coordenante, na forma de grupos heterocíclicos opcionalmente substituídos. Novamente, n é zero ou 1, de tal modo que L^3 pode estar ou não presente. Geralmente, no terceiro grupo de catalisadores, L^2 e L^3 são opcionalmente grupos monocíclicos de cinco ou de seis membros substituídos, cotendo de 1 a 43, preferivelmente de 1 a 3, mais preferivelmente de 1 a 2 heteroátomo, ou so estruturas bicíclicas ou policíclicas opcionalmente substituídas, compostas de 2 a 5 de tais grupos monocíclicos de cinco ou de seis membros. Se o grupo heterocíclico está substituído, ele não deve estar substituído em um heteroátomo coordenante, e qualquer uma da fração cíclica dentro de um grupo heterocíclico geralmente não estará substituída com mais de 3 substituintes.

Para este grupo de catalisadores, exemplos de L^2 e L^3 incluem, sem limitação, os heterociclos contendo nitrogênio, enxofre, oxigênio, ou uma mistura destes.

Complexos onde Y está coordenado ao metal são exemplos de outro grupo de catalisadores, e são vulgarmente designados por catalisadores de "Grubbs-Hoveyda". Os complexos de metal ativo cargeno de metátese de Grubbs-Hoveyda podem ser descritos pela Fórmula VIII.



(VIII)



em que,

M é um metal de transição do Grupo 8, particularmente Ru ou Os, ou, mais particularmente, Ru;

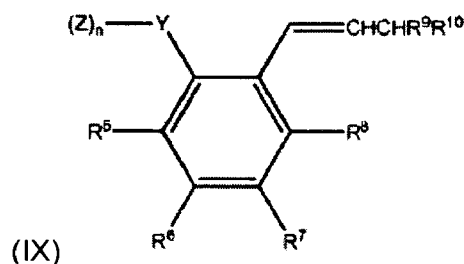
X¹ e L¹ são como aqui anteriormente definidos:

5 Q* é uma fração aniônica formadora de ponte doadora de 2 elétrons entre L¹ e M que forma uma ligação carbono-metal entre L¹ e M;

Y é um heteroátomo selecionado de entre N, O, S e P, de preferência, Y é O ou N;

10 R⁵, R⁶, R⁷ e R⁸ são cada um, independentemente, selecionado de entre o grupo constituído por hidrogênio, halogênio, alquila, alquenila, alquinila, arila, heteroalquila, alquenila contendo heteroátomo, heteroalquenila, heteroarila, alcóxi, alquenilaxi, arilóxi, alcoxicarbonila, carbonila, alquilamino, alquiltio, aminossulfonila, monoalquilaminosulfonila, dialquilaminossulfonila, alquilsulfonila, nitrila, nitro, alquilsulfonila, tri-haloalquila, perfluoroalquila, ácido carboxílico, cetona, aldeído, nitrato, ciano, isocianato, hidroxila, éster, éter, amina, imina, amida, amida halogênio-substituída, trifluoramida, sulfeto, bissulfeto, sulfonato, carbamato, silano, siloxano, fosfina, fosfato ou borato, onde qualquer combinação de R⁵, R⁶, R⁷, e R⁸ pode ser articulada para formar um ou mais grupos cíclicos; n é 1 ou 2, de tal forma que n é 1 para os heteroátomos divalentes O ou S, e n é 2, para os heteroátomos trivalentes N ou P;

20 Z é um grupo selecionado a partir de hidrogênio, alquila, arila, alquila funcionalizada, arila funcionalizada, onde o(s) grupo(s) funcionalizado(s) pode independentemente ser um ou mais dos seguintes: alcóxi, arilóxi, halogênio, ácido carboxílico, cetona, aldeído, nitrato, ciano, isocianato, hidroxila, éster, éter, amina, imina, amida, trifluoramida, sulfeto, dissulfeto, carbamato, silano, siloxano, fosfina, fosfato ou borato, metila, isopropila, sec-butila, t-butila, neopentila, benzila, fenila e trimetilsilila; e onde qualquer combinação ou combinações de X¹, Q*, L¹, Y, Z, R⁵, R⁶, R⁷ e R⁸ são ligadas a um suporte. Em geral, os complexos de Grubbs-Hoveyda úteis na
25 presente invenção contêm uma fração de alquilideno quelante de fórmula IX.



(IX)

onde Y, n, Z, R⁵, R⁶, R⁷, e R⁸ são como já aqui definidos;

R^9 e R^{10} são, cada um, independentemente, selecionado de hidrogênio ou um grupo substituinte selecionado a partir de alquila, arila, alcóxi, arilóxi, alcoxicarbonila C2-C20, ou trialkilsilila C1-C20, em que cada um dos grupos substituintes está substituído ou não substituído.

Complexos compreendendo ligantes de Grubbs-Hoveyda compreendendo ligantes adequados na invenção onde, L^1 , X^1 , X^2 , e M são tais como descritos para qualquer dos outros grupos de catalisadores. Carbenos quelantes adequados e precursores carbeno são ainda descritos por Pederson et al. (Patentes U.S. Nos. 7.026.495; 6.620.955) e Hoveyda et al. (Patente U.S. No. 6.921.735; WO0214376).

Adicionalmente aos catalisadores que possuem a estrutura de fórmula (II), como descrito acima, outros complexos de carbeno metais de transição incluem, mas não estão limitados a:

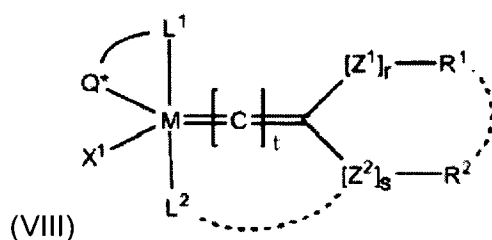
complexos neutros de carbeno metal rutênio ou ósmio, contendo centros metálicos que estão formalmente no estado de oxidação +2, possuem uma contagem eletrônica de 16, são penta-coordenados, e são de fórmula geral (VIII) em que Q^* é uma fração aniônica formadora de ponte doadora de 2 elétrons que forma uma ligação carbono-metal com M;

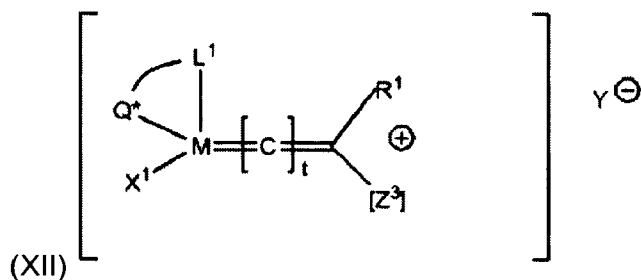
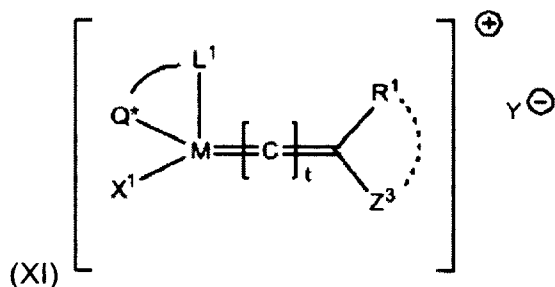
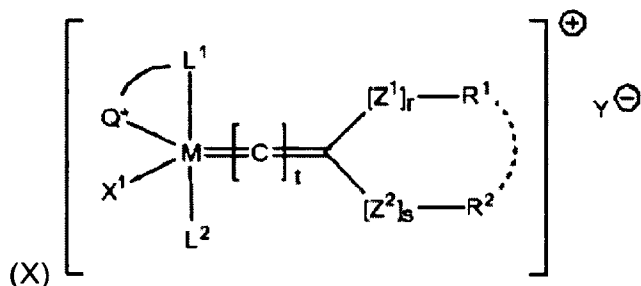
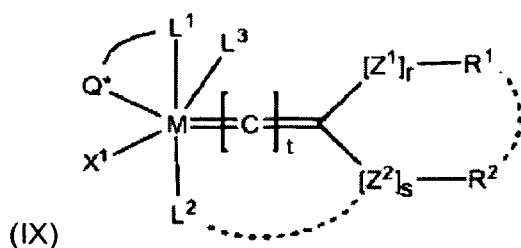
complexos neutros de carbeno metal rutênio ou ósmio, contendo centros metálicos que estão formalmente no estado de oxidação +2, possuem uma contagem eletrônica de 18, são hexa-coordenados, e são de fórmula geral (IX) em que Q^* é uma fração aniônica formadora de ponte doadora de 2 elétrons que forma uma ligação carbono-metal com M;

complexos neutros de carbeno metal rutênio ou ósmio, contendo centros metálicos que estão formalmente no estado de oxidação +2, possuem uma contagem eletrônica de 16, são penta-coordenados, e são de fórmula geral (X) em que Q^* é uma fração aniônica formadora de ponte doadora de 2 elétrons que forma uma ligação carbono-metal com M;

complexos neutros de carbeno metal rutênio ou ósmio, contendo centros metálicos que estão formalmente no estado de oxidação +2, possuem uma contagem eletrônica de 18, são hexa-coordenados, e são de fórmula geral (XI) em que L^2 é um doador areno neutro de 6 elétrons e Q^* é uma fração aniônica formadora de ponte doadora de 2 elétrons que forma uma ligação carbono-metal com M; e

complexos neutros de carbeno metal rutênio ou ósmio, contendo centros metálicos que estão formalmente no estado de oxidação +2, possuem uma contagem eletrônica de 14, são tetra-coordenados, e são de fórmula geral (XII) em que Q^* é uma fração aniônica formadora de ponte doadora de 2 elétrons que forma uma ligação carbono-metal com M e a fração alquilideno possui uma carga formal positiva.





onde: X^1 , Q^* , L^1 , L^2 , n , L^3 , R^1 , e R^2 são como definidos para qualquer dos quatro grupos de catalisadores definidos anteriormente; r e s são independentemente zero ou 1; t é um inteiro na faixa de zero a 5; Y é qualquer ânion não coordenante (por exemplo, um íon haleto, BF_4^- , etc.); e Z^1 e Z^2 são independentemente selecionados de $-O-$, $-S-$, $-NR^2-$, $-PR^2-$, $-P(=O)R^2-$, $-P(OR^2)-$, $-P(=O)(OR^2)-$, $-C(=O)-$, $-C(=O)O-$, $-OC(=O)-$, $-OC(=O)O-$, $-S(=O)-$, e $-S(=O)_2-$; Z^3 é qualquer fração catiônica tal como $-P(R^2)_3^+$ ou $-N(R^2)_3^+$, e qualquer dois ou mais de X^1 , X^2 , L^1 , L^2 , L^3 , n , Z^1 , Z^2 , Z^3 , R^1 , e R^2 podem ser tomados juntos para formar um grupo cíclico, por exemplo, um ligante multidentado, e onde qualquer um ou mais de X^1 , Q^* , L^1 , L^2 , n , L^3 , Z^1 , Z^2 , Z^3 , R^1 , e R^2 pode ser anexado a um suporte por meio de frações ligantes.

10 Como mencionado acima, os compostos do catalisador de acordo com a invenção podem ser preparados utilizando os procedimentos gerais dos Esquemas 2 e 3 descritos anteriormente. Numa modalidade, por exemplo, um composto catalisador da metátese de olefinas C-H ativado pode ser preparado mediante contatar um composto carboxilato de fórmula M^1X^2 , onde M^1 é selecionado a partir de prata, lítio, sódio, potássio, rubídio, célio, magnésio, cálcio, estrôncio,

bário, ferro, zinco, ou tálio, e X^2 representa um ânion carboxilato, com um catalisador de metátese de olefinas de fórmula geral $(X^1)_2(L^3)_n(L^2)_kL^1M=(C)_mCR^1R^2$, em que, como descrito anteriormente, X^1 é qualquer ligante aniônico, L^1 , L^2 e L^3 são, independentemente, qualquer ligante neutro doador de elétrons, e n e k são, de forma independente, 0 ou 1, m é 0, 1 ou 2, M é um metal de transição do Grupo 8, e R^1 e R^2 são os substituintes alquilideno. Tais reações de ativação C-H podem ser conduzidas sob condições efetivas para promover a troca dos ânions X^2 por ligantes aniônicos X^1 , tal que o composto catalisador de metátese de olefinas C-H ativado é produzido em que M e L^1 são mutuamente ligados por uma fração aniônica formadora de ponte doadora de 2 elétrons Q^* numa estrutura de anel ligante quelante $M-Q^*-L^1$ possuindo um tamanho de anel de 5, 6 ou 7 átomos, e o composto catalisador contém um ligante aniônico X^2 . Tipicamente, M está diretamente ligado a um átomo de carbono de Q^* na estrutura de anel ligante quelante $M-Q^*-L^1$.

Em certas modalidades, M^1 é prata ou de sódio, e o carboxilato pode ser da fórmula $(R)_3COOM^1$, onde R é independentemente selecionado de hidrogênio, alquila C1-C12, alquila C1-C12 substituída, cicloalquila C3-C12, cicloalquila C3-C12 substituída, arila ou arila substituída, em que pelo menos um R não é hidrogênio. Os grupos R podem ser mais particularmente independentemente selecionados de hidrogênio, alquila C1-C12 ou arila, tal como, por exemplo, onde os grupos (R_3) juntos formam t-butila, $PhMe_2C$, Ph_2MeCH , ou Ph_3C .

O método de fabrico de tais compostos catalisadores C-H ativados pode ainda compreender etapas adicionais, tais como reações de troca de ligantes aniônicos. Por exemplo, o composto catalisador de metátese de olefinas C-H ativado pode ser contactado com um composto de troca de ligante aniônico de fórmula M^2X^3 , em que M^2 é um cátion e X^3 representa um ânion; sob condições efetivas para promover a troca dos ânions X^3 por ligantes aniônicos X^2 , tal que o composto catalisador de metátese de olefinas C-H ativado contém uma estrutura de anel ligante quelante $M-Q^*-L^1$ possuindo um tamanho de anel de 5, 6 ou 7 átomos de carbono e um ligante aniônico X^3 .

Embora M^2 e X^3 não estejam necessariamente limitados, tipicamente M^2 podem ser selecionados a partir de hidrogênio, amônio, prata, lítio, sódio, potássio, rubídio, cézio, magnésio, cálcio, estrôncio, bário, ferro, zinco, ou tálio, e X^3 pode ser selecionado de halogênio, alquila, arila, carboxilato, alcóxi, arilóxi, sulfonato, fosfato ou nitrato.

É para ser compreendido que, embora a invenção tenha sido descrita em conjunto com as suas modalidades específicas do mesmo, a descrição acima bem como os exemplos que se seguem destinam-se a ilustrar e não limitar o âmbito da invenção. Outros aspectos, vantagens e modificações dentro do âmbito da invenção serão evidentes para aquele usualmente versado na técnica à qual pertence a invenção.

Experimental

Nos exemplos seguintes, foram realizados esforços para garantir a exatidão em relação aos números utilizados (por exemplo, quantidades, temperatura, etc.), mas alguns

erros e desvios experimentais devem ser considerados. Salvo indicação em contrário, a temperatura está em graus Celsius (°C) e a pressão é ou próxima da pressão atmosférica.

Os exemplos seguintes são para ser consideradas como não sendo limitantes da invenção aqui descrita, e são em lugar disso apresentados como exemplos representativos dos compostos catalisadores da presente invenção, os métodos que podem ser utilizados nas suas preparações, e nos métodos de uso dos catalisadores inventivos.

Informações gerais - materiais e métodos

Atmosfera: Todas as reações foram realizadas em recipientes de vidro secos sob uma atmosfera de argônio, utilizando técnicas padrões de Schlenk ou numa caixa de luvas com atmosfera de vácuo sob uma atmosfera de nitrogênio, a menos que de outro modo especificado.

Solventes: Todos os solventes foram purificados por passagem através de colunas de purificação de solventes e adicionalmente desgaseificados com argônio como anteriormente descrito (Pangborn, AB; Giardello, MA; Grubbs, RH; Rosen, RK; Timmers, FJ *Organometallics* 1996, 15, 1518). Solventes de RMN para os compostos sensíveis ao ar foram secos sobre CaH_2 e transferidos em vácuo ou destilados em um balão de Schlenk seco e subsequentemente desgaseificados com argônio.

Materiais: Reagentes comercialmente disponíveis foram usados como recebidos, a menos que de outro modo indicado. Substratos para as reações de metátese de olefinas foram desgaseificados com argônio e passados através de um tampão de alumina neutra (Brockmann I) antes da sua utilização.

Instrumentação: Os experimentos padrões de espectroscopia de RMN foram conduzidos em um espectrômetro Varian Inova 400MHz, enquanto que os experimentos cinéticos foram conduzidos em um espectrômetro Varian 500 MHz equipado com uma sonda AutoX. Sequências de experimentos e de pulso do software Chempack 4 da Varian foram usadas. Os desvios químicos são apresentados em ppm em seguida de Me_4Si , utilizando o pico solvente residual como padrão interno. Os espectros foram analisados e processados usando MestReNova Ver. 7. Dados de cromatografia gasosa foram obtidos usando um cromatógrafo a gás Agilent 6850 FID equipado com uma coluna capilar de polietileno glicol DB-WaX(J & W Scientific). Dados de espectrometria de massa (HRMS) de alta resolução foram obtidos em um espectrômetro de massa JEOL MSRoute usando ionização FAB +, exceto quando especificado.

Exemplos

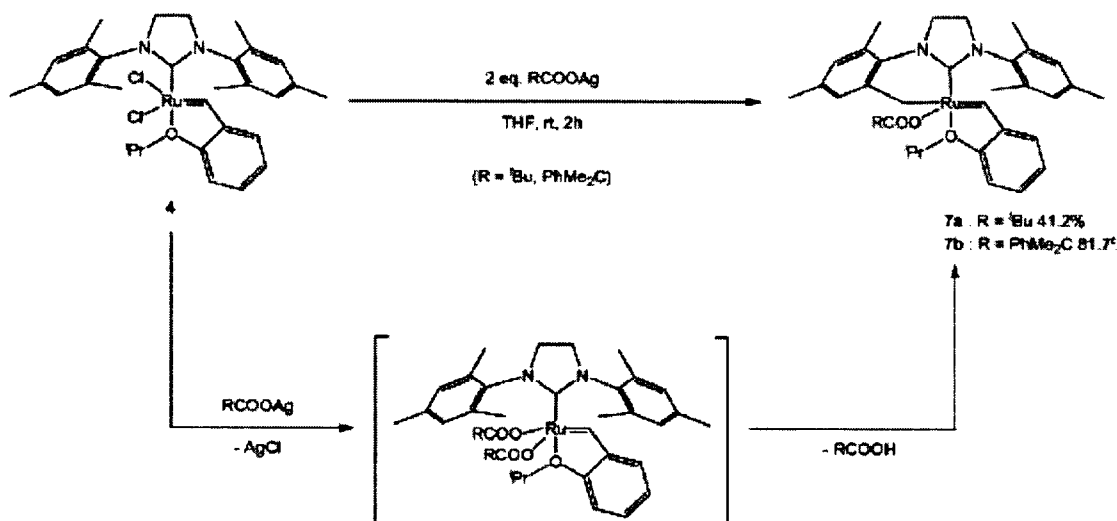
Exemplo 1

Preparação de complexos de catalisador C-H ativado a partir de complexo-Ru 4

Pela reação de $(\text{H}_2\text{IMes})\text{RuCl}_2[=\text{CH}-o-(\text{O}^i\text{Pr})\text{C}_6\text{H}_4]$ (4) e dois equivalentes de RCO-OAg ($\text{R} = ^i\text{Bu}$, PhMe_2C) na temperatura ambiente, complexos de metalacíclicos $\{[2-(\text{CH}_2)-4,6-\text{Me}_2(\text{C}_6\text{H}_2)](\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)-(\text{Mes})\}\text{Ru}(\text{OCOR})[=\text{CH}-o-(\text{O}^i\text{Pr})\text{C}_6\text{H}_4]$ ($\text{R} = ^i\text{Bu}$ (7a), PhMe_2C (7b)) foram obtidos como sólidos verdes estáveis ao ar em bons rendimentos (Esquema 4). Nes-

sa reação, complexo dissubstituídos (8) foi também observado no início do tempo reacional. A ativação da ligação C-H do grupo metila do grupo mesitila no ligante NHC e a formação do correspondente ácido carboxílico ensejou 7. As estruturas moleculares de 7a e 7b foram confirmadas por cristalografia de raios-X. Como mostrado nas Figuras 4 e 5, ambos 7a e 7b possuem quelatos de 6 membros consistindo de rutênio e do ligante NHC.

Esquema 4

8a: R = ^tBu8b: R = PhMe₂C

Dados representativos da caracterização para complexo 7a são apresentados a seguir:

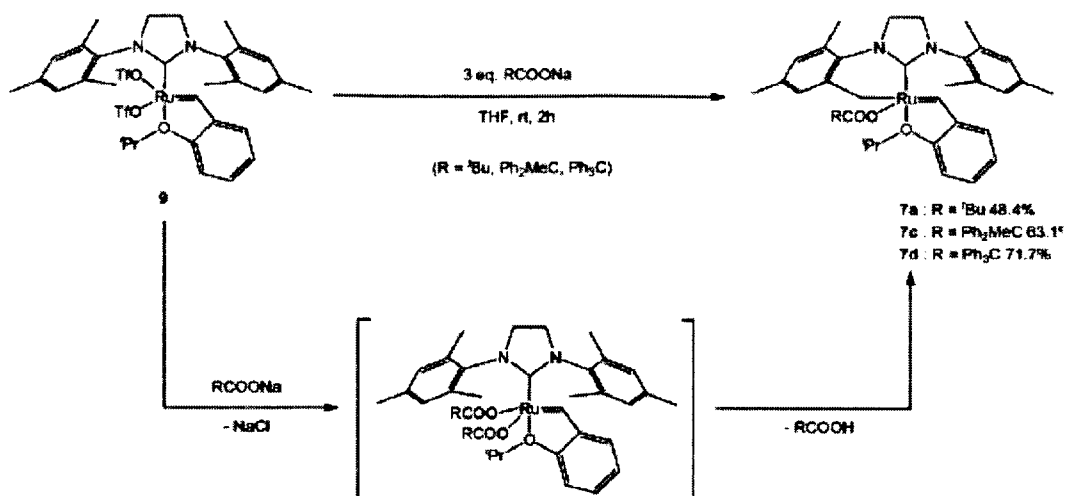
¹H RMN (500 MHz, C₆D₆): δ/ppm 15,91 (s, 1H), 7,15-7,11 (m, 2H), 7,06 (s, 1H), 6,95 (s, 1H), 6,92 (s, 1H), 6,73-6,70 (m, 1H), 6,63 (s, 1H), 6,49 (d, J = 8,5 Hz, 1H), 4,68 (sep, J = 6,4 Hz, 1H), 3,87-3,83 (m, 1H), 3,45-3,38 (m, 2H), 3,29 (d, J = 9,8 Hz, 1H), 3,21-3,15 (m, 1H), 2,46 (s, 3H), 2,36 (s, 3H), 2,26 (s, 3H), 2,21 (s, 3H), 2,17 (d, J = 9,8 Hz, 1H), 2,12 (s, 3H), 1,48 (d, J = 6,4 Hz, 3H), 1,26 (s, 9H), 1,16 (d, J = 6,4 Hz, 3H), ¹³C RMN (125,7 MHz, C₆D₆): δ/ppm 280,8, 223,6, 186,6, 154,6, 144,7, 142,7, 142,3, 139,7, 138,4, 137,7, 136,8, 134,5, 130,9, 130,7, 128,8, 128,1, 128,0, 126,9, 123,6, 123,1, 112,7, 54,1, 50,3, 39,5, 28,5, 22,2, 21,7, 21,4, 21,3, 19,9, 18,7, 18,6, 17,9, HRMS (FAB+): Calculado: 656,2552, Encontrado: 656,2548.

Exemplo 2

Preparação de complexos de catalisador C-H ativado a partir de complexo-Ru 9

Do mesmo modo como no Esquema 4, (H₂I(Mes)Ru(OTf)₂[=CH-o-(OⁱPr)C₆H₄] (9) (preparado como descrito em Krause, J. O.; Nuyken, O.; Wurst, K.; Buchmeiser, M. R. Chem. Eur. J. 2004, 10, 111) produziram complexos quelados {[2-(CH₂)-4,6-Me₂(C₆H₂)](C₃N₂H₄)(Mes)}Ru(OCOR)[=CH-o-(OⁱPr)C₆H₄] (R = ^tBu (7a), Ph₂MeC (7c), Ph₃C (7d)) nas reações com os correspondentes sais de sódio (Esquema 5). Os produtos estavam todos no estado sólido estáveis ao ar. Nessas reações, a formação de complexos dissubstituídos (8) no estágio inicial da reação e a subsequente formação de ácido carboxílico foi também observada.

Esquema 5



8a: R = ^tBu

8b: R = PhMe₂C

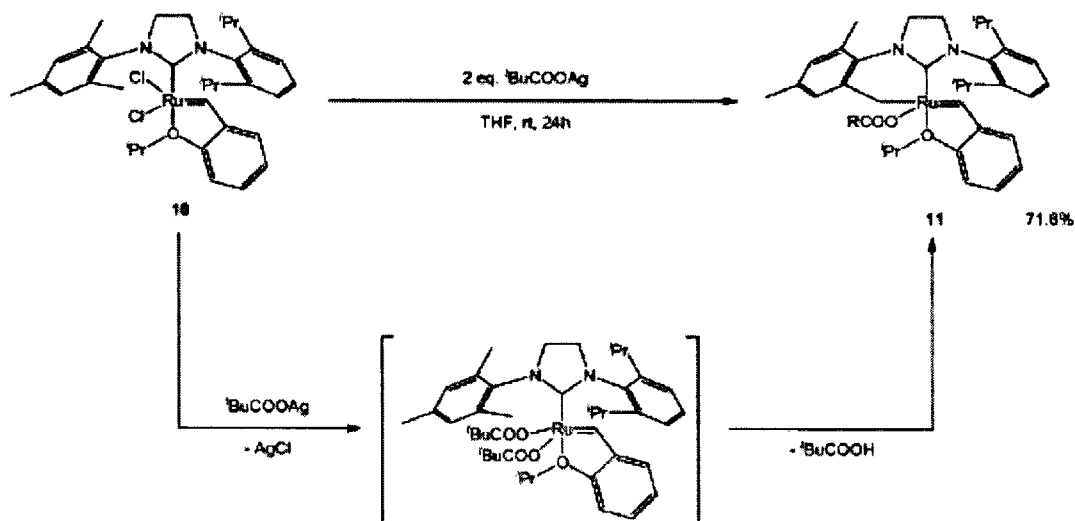
8d: R = Ph₃C

Exemplo 3

5 Preparação de complexos catalisadores C-H ativados a partir de complexo-Ru 10

Pela reação de (H₂MesDipp)RuCl₂[=CH-o-(OⁱPr)C₆H₄] (10), que tinha um ligante NHC assimétrico contendo um grupo 2,6-di-isopropilfenil em lugar do grupo mesitila em 4, e pivalato de prata, {[2-(CH₂)-4,6-Me₂(C₆H₂)](C₃N₂H₄)(Dipp)}Ru(OCO^tBu)[=CH-o-(OⁱPr)C₆H₄] (11) foi obtido como um sólido verde-escuro estável ao ar, com bom rendimento (Esquema 6). Durante a reação, o complexo dissubstituído (12) foi formado e nenhum dos complexos resultantes da ativação da ligação C-H no grupo 2,6-diisopropilfenila foram observados. A estrutura cristalina de 11 determinado por cristalografia de raios-X (Figura 6) mostrou um quelato de 6 membros e claramente indicou que a ativação da ligação C-H ocorreu no grupo metila do grupo mesitila no ligante NHC.

15 Esquema 6



12

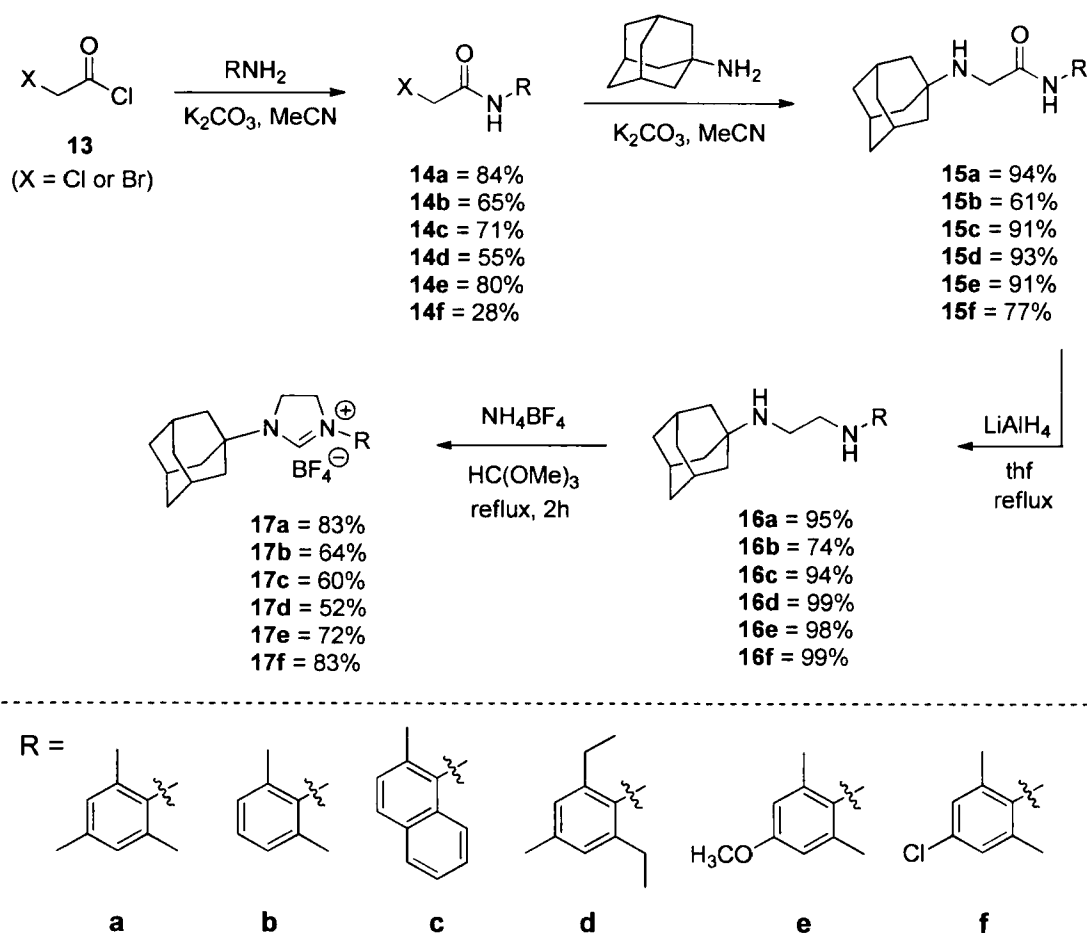
Esquema 4

Sínteses dos complexos RuCl_2 compreendendo um ligante assimétrico NHC que contém um grupo adamantila

5

Sais NHC assimétricos 17a-f contendo um grupo adamantila foram sintetizados pela modificação de um procedimento reportado (Paczal, A.; Benyei, A. C.,.. Kotschy, AJ Org. Chem 2006, 71, 5069) como delineado no Esquema 7. Todos os produtos foram obtidos em rendimentos de bom a excelente.

Esquema 7

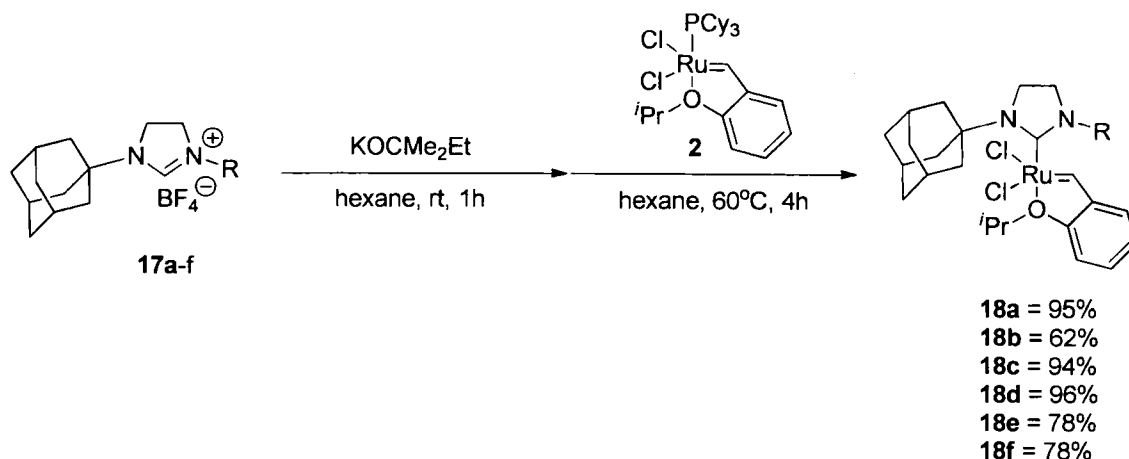


10

Catalisadores alquilideno dicloro rutênio (18a-f), possuindo NHCs 17a-f foram também sintetizados pela modificação de um procedimento reportado (Jafarpour, L.; Hillier, A. C; Nolan SP Organometallics 2002, 21, 442) como delineado no Esquema 8. Eles foram obtidos como sólidos verdes estáveis ao ar em excelente rendimento. Estruturas de 18a-c foram determinadas por cristalografia de raios X e estão apresentadas nas Figuras 7-9.

15

Esquema 8



Dados representativos de caracterização para o complexo 18a é como a seguir:

^1H RMN (500 MHz, C_6D_6): δ/ppm 17,13 (s, 1H), 7,21-7,13 (m, 2H), 6,85 (s, 2H), 6,75-6,73 (m, 1H), 6,46 (d, $J = 8,2$ Hz, 1H), 4,58 (sep, $J = 6,1$ Hz, 1H), 3,30-3,28 (m, 4H), 2,95 (br s, 6H), 2,35 (s, 6H), 2,31 (br s, 3H), 2,24 (s, 3H), 1,90 (br d, 3H), 1,69 (br d, 3H), 1,58 (d, $J = 6,1$ Hz, 6H), ^{13}C RMN (125,7 MHz, C_6D_6): δ/ppm 307,9, 210,4, 153,1, 146,8, 140,7, 138,8, 138,6, 130,3, 130,2, 123,7, 122,8, 113,9, 74,6, 57,5, 51,4, 44,7, 42,6, 36,7, 30,8, 22,8, 21,5, 18,9, HRMS (FAB+): Calculado: 642,1718, Encontrado: 642,1742.

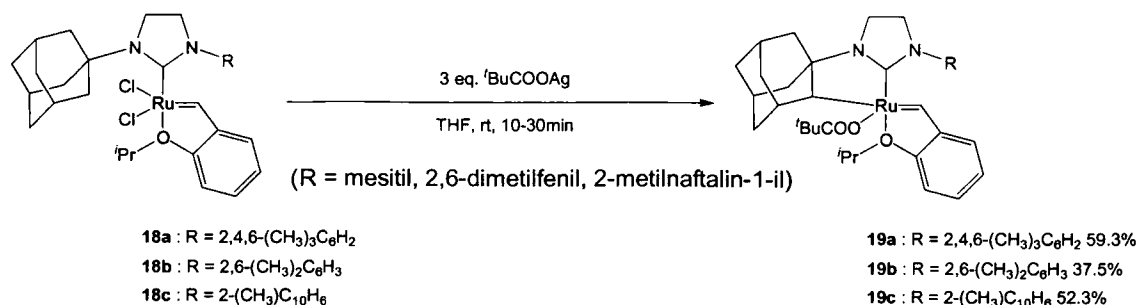
Exemplo 5

Preparação de complexos catalisadores C-H ativados a partir de complexos-Ru

10 18a-c

Uma reação de $(\text{H}_2\text{IAdmMes})\text{RuCl}_2[\text{=CH-}o\text{-(O'Pr)C}_6\text{H}_4]$ (18a) e pivalato de prata produziu $[(\text{C}_{10}\text{H}_{14})(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)(\text{Mes})]\text{Ru}(\text{OCO'Bu})[\text{=CH-}o\text{-(O'Pr)C}_6\text{H}_4]$ (19a) resultante da ativação da ligação C-H no grupo adamantila como um sólido roxo escuro estável ao ar (Esquema 9). 19a foi facilmente preparado após um curto tempo de reação e foi purificado mediante simples lavagem e extração com solventes orgânicos comuns. Diferentemente do caso de 4 ou 10, os produtos derivados da ativação da ligação C-H no grupo mesitila não foram observados. Nas reações com pivalato de prata, $\{\text{H}_2\text{IAdm}[2,6\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]\}\text{RuCl}_2[\text{=CH-}o\text{-(O'Pr)C}_6\text{H}_4]$ (18b) e $\{\text{H}_2\text{IAdm}[2\text{-(CH}_3)\text{C}_{10}\text{H}_6]\}\text{RuCl}_2[\text{=CH-}o\text{-(O'Pr)C}_6\text{H}_4]$ (18c) também permitiram os correspondentes catalisadores metalacíclicos $\{(\text{C}_{10}\text{H}_{14})(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)[2,6\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]\}\text{Ru}(\text{OCO'Bu})[\text{=CH-}o\text{-(O'Pr)C}_6\text{H}_4]$ (19b) e $\{(\text{C}_{10}\text{H}_{14})(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)[2\text{-(CH}_3)\text{C}_{10}\text{H}_6]\}\text{Ru}(\text{OCO'Bu})[\text{=CH-}o\text{-(O'Pr)C}_6\text{H}_4]$ (19c) que foram gerados pela ativação da ligação C-H nos grupos adamantila como mostrado no Esquema 9. A estrutura de 19a possuindo um quelato de 5 membros foi determinada por cristalografia por raios-X (Figura 10).

Esquema 9



Dados representativos para a caracterização do complexo 19a são como a seguir:

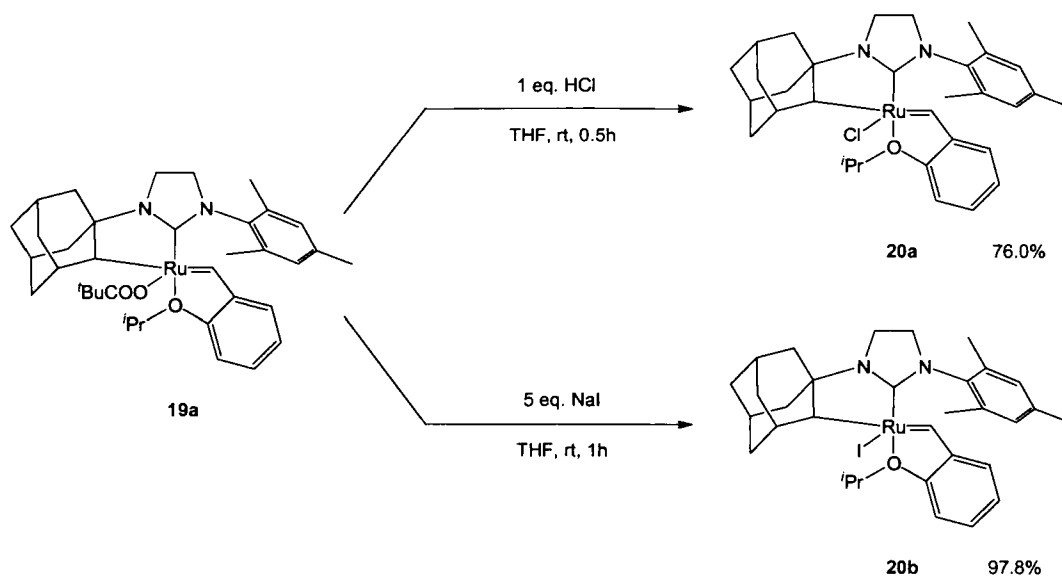
^1H RMN (500 MHz, C_6D_6): δ /ppm 14,87 (s, 1H), 7,47 (dd, $J = 7,3$ Hz, $J = 1,2$ Hz, 1H), 7,27-7,24 (m, 1H), 6,90 (t, $J = 7,3$ Hz, 1H), 6,82 (s, 1H), 6,74 (s, 1H), 6,71 (d, $J = 8,2$ Hz, 1H), 4,80 (sep, $J = 6,4$ Hz, 1H), 4,19 (s, 1H), 3,46-3,36 (m, 2H), 3,29-3,14 (m, 2H), 2,53 (br s, 1H), 2,43 (s, 3H), 2,27 (s, 3H), 2,20 (s, 3H), 2,11-2,08 (br m, 2H), 2,03-2,01 (br m, 1H), 1,95-1,92 (br m, 1H), 1,85-1,81 (br m, 1H), 1,65-1,64 (br m, 1H), 1,56-1,47 (br m, 2H), 1,52 (d, $J = 6,4$ Hz, 3H), 1,40-1,36 (br m, 1H), 1,25 (s, 9H), 1,21-1,19 (br m, 1H), 1,17 (d, $J = 6,4$ Hz, 3H), 1,06-1,02 (br m, 1H), 0,68-0,65 (br m, 1H), ^{13}C RMN (125,7 MHz, C_6D_6): δ /ppm 258,9, 216,0, 154,6, 144,2, 138,3, 137,4, 137,1, 136,7, 130,2, 130,0, 125,8, 123,5, 123,5, 114,2, 74,7, 68,9, 63,0, 52,0, 43,7, 41,6, 40,9, 39,9, 38,6, 38,4, 37,2, 34,1, 31,4, 30,3, 28,8, 27,9, 21,9, 21,5, 21,4, 19,5, 19,3, HRMS (FAB+): Calculado: 672,2866, Encontrado: 672,2851.

Exemplo 6

Troca do ligante pivalato no complexo 19a com outros ligantes tipo-X

O ligante pivalato de 19a foi facilmente substituído por outros ligantes aniônicos. Como mostrado no Esquema 10, quando 19a foi feito reagir com cloreto de hidrogênio ou iodeto de sódio, um catalisador de cloro $[(\text{C}_{10}\text{H}_{14})(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)\text{-(Mes)}]\text{RuCl}[\text{=CH-o-(O}^i\text{Pr)C}_6\text{H}_4]$ (20a) ou um catalisador de iodo $[(\text{C}_{10}\text{H}_{14})(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)(\text{Mes})]\text{RuI}[\text{=CH-o-(O}^i\text{Pr)-C}_6\text{H}_4]$ (20b) foram ensejados, respectivamente. Também, 2,6-diisopropilfenóxido de potássio ou pentaclorofenóxido de potássio reagiu com 19a e ensejou catalisador fenoxi substituídos $[(\text{C}_{10}\text{H}_{14})(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)\text{-(Mes)}]\text{Ru}[\text{O}(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)][\text{=CH-o-(O}^i\text{Pr)C}_6\text{H}_4]$ (21a) ou $[(\text{C}_{10}\text{H}_{14})(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)(\text{Mes})]\text{Ru}[\text{O}(\text{C}_6\text{Cl}_5)][\text{=CH-o-(O}^i\text{Pr)C}_6\text{H}_4]$ (21b), respectivamente, como apresentado no Esquema 11. 20 e 21 eram todos estáveis ao ar e fáceis de manusear. Complexos 20b, 21a e 21b foram purificados por simples lavagem e extração em lugar de cromatografia por sílica gel e foram obtidos em excelentes rendimentos. A estrutura de 21a foi confirmada por cristalografia de raios-X (Figura 11).

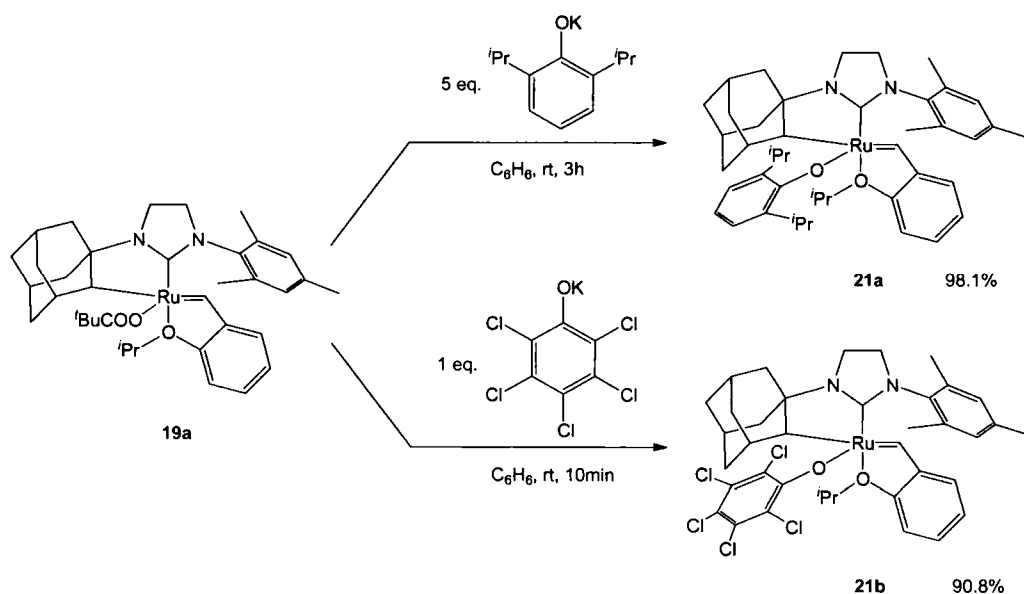
Esquema 10



Dados representativos para a caracterização do complexo **20b** são apresentados a seguir:

^1H RMN (400 MHz, C_6D_6) δ 13,42 (s, 1H), 7,38 (dd, $J = 8, 4$ Hz, 1H), 7,15 (m, 1H), 6,97 (br s, 1H), 6,80 (dt, $J = 8, 1$ Hz, 1H), 6,76 (br s, 1H), 6,64 (d, $J = 8$ Hz, 1H), 4,81 (sept, $J = 4$ Hz, 1H), 3,46 (q, $J = 8$ Hz, 1H), 3,37-3,30 (m, 1H), 3,11-3,06 (m, 2H), 2,61 (br s, 1H), 2,56 (s, 3H), 2,41 (s, 3H), 2,40 (br s, 1H), 2,13 (s, 3H), 2,03 (br s, 1H), 1,91 (d, $J = 4$ Hz, 3H), 1,86-1,79 (m, 2H), 1,65 (br s, 2H), 1,62 (d, $J = 4$ Hz, 3H), 1,59-1,57 (m, 1H), 1,43-1,37 (m, 3H), 2,30 (br d, $J = 8$ Hz, 2H), 0,54 (br d, $J = 16$ Hz, 1H), ^{13}C RMN (126 MHz, C_6D_6) δ 236,56, 215,48, 154,59, 141,54, 139,13, 138,09, 137,45, 135,36, 125,96, 123,47, 122,63, 112,99, 81,52, 75,78, 63,40, 52,52, 42,24, 41,09, 39,39, 38,12, 37,54, 37,25, 33,81, 30,63, 29,64, 22,72, 21,76, 21,16, 20,99, 19,28, HRMS (FAB $^+$): Calculado: 698,1316, Encontrado: 698,1343.

Esquema 11



Dados representativos para a caracterização do complexo 21b são como segue:

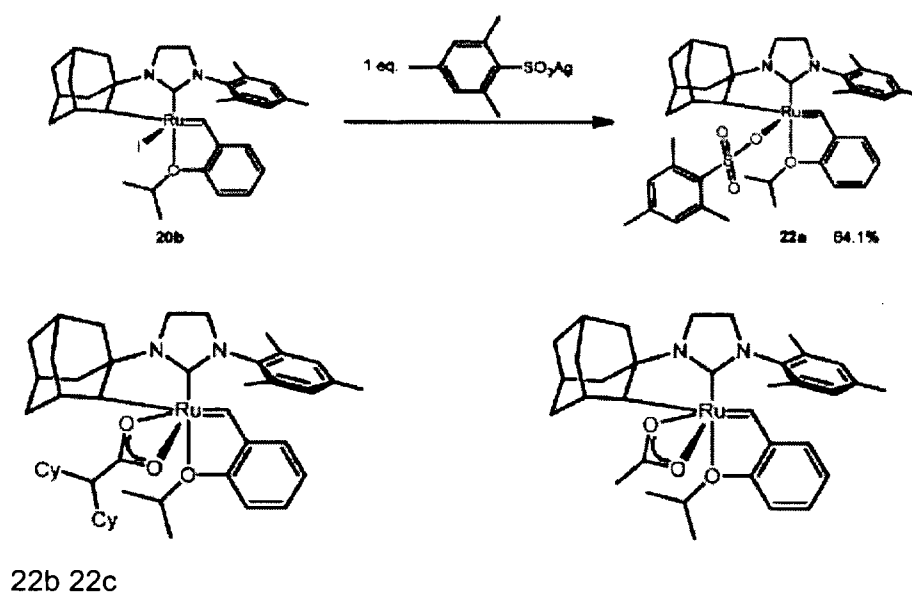
^1H RMN (500 MHz, C_6D_6) δ 14,78 (s, 1H), 7,41 – 7,33 (m, 1H), 7,21 – 7,15 (m, 1H), 6,80 (t, $J = 7,4$ Hz, 1H), 6,66 (d, $J = 1,7$ Hz, 1H), 6,46 (d, $J = 8,4$ Hz, 1H), 6,22 (d, $J = 1,6$ Hz, 1H), 4,44 (sept, $J = 6,2$ Hz, 1H), 4,40 (s, 1H), 3,28 – 3,14 (m, 2H), 3,14 – 2,98 (m, 2H), 2,32 (s, 3H), 2,20 (d, $J = 3,1$ Hz, 1H), 2,15 (s, 3H), 2,00 (s, 4H), 1,88 (ddt, $J = 29,0, 11,0, 2,8$ Hz, 2H), 1,77 – 1,62 (m, 2H), 1,57 (s, 1H), 1,50 (d, $J = 6,3$ Hz, 3H), 1,48 – 1,29 (m, 3H), 1,14 – 0,93 (m, 2H), 0,74 (d, $J = 6,1$ Hz, 3H), 0,55 (d, $J = 12,5$, 1H), ^{13}C RMN (126 MHz, C_6D_6) δ 254,34, 214,38, 160,36, 154,03, 144,19, 137,91, 137,60, 136,08, 135,99, 129,10, 128,95, 126,54, 123,34, 123,03, 113,70, 113,05, 74,53, 67,47, 63,08, 51,11, 42,65, 41,41, 39,76, 37,82, 37,80, 36,90, 32,90, 30,77, 29,56, 21,28, 21,09, 20,26, 18,47, 18,17.=

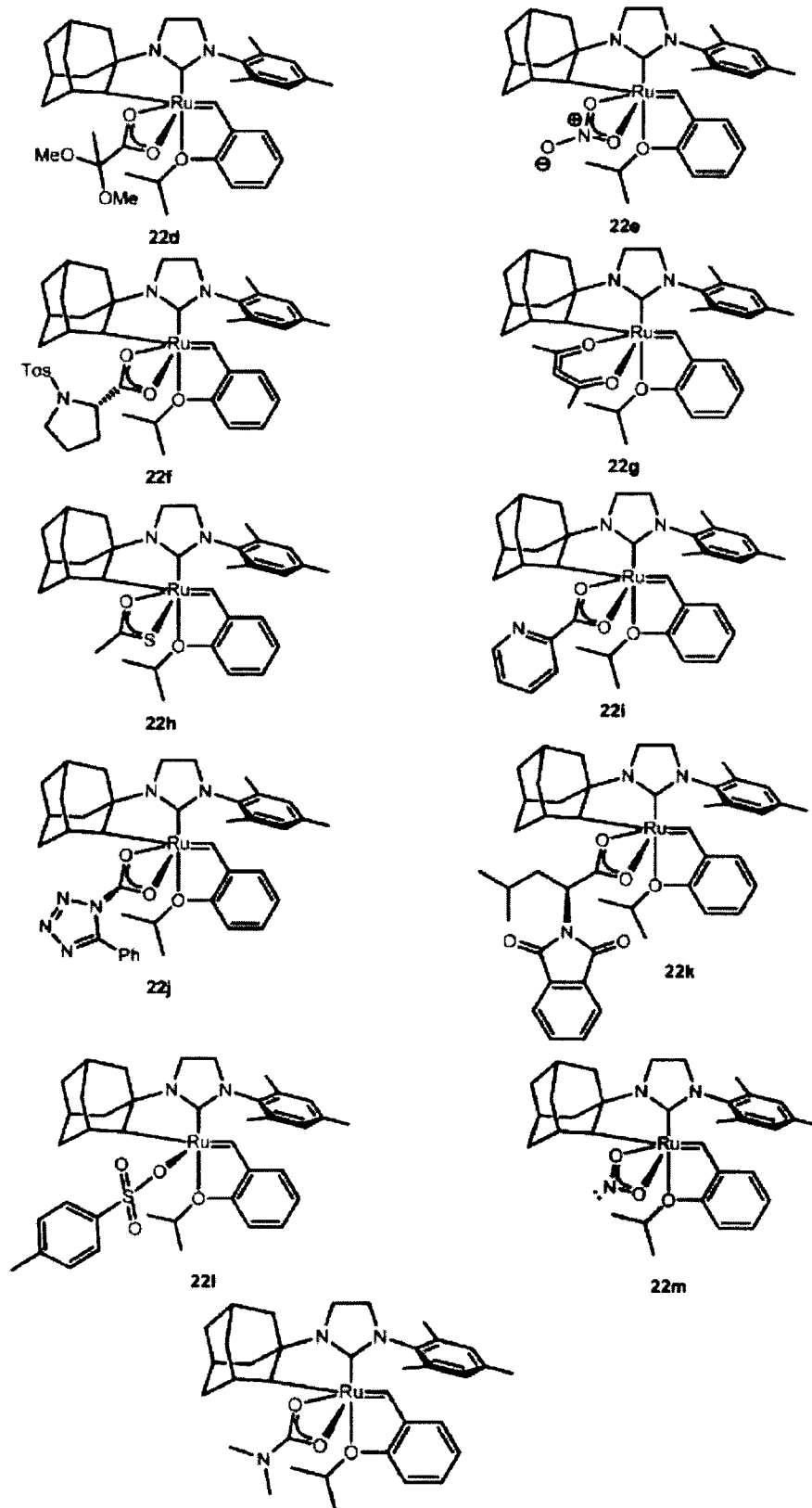
Exemplo 7

Troca do ligante iodeto no complexo 20b com outros ligantes tipo-X

Quando 20b foi feito reagir com 2-mesitilenosulfonato de prata, o ligante iodo de 20b substituído por ligante sulfonato e $[(\text{C}_{10}\text{H}_{14})(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)(\text{Mes})]\text{Ru}(\text{SO}_3\text{Mes})[\text{=CH-o-(O}^i\text{Pr)C}_6\text{H}_4]$ (22a) foi produzido. Os compostos 22b-n (Esquema 12) foram sintetizados de um modo semelhante ao descrito para 22a. Uma estrutura cristalina por raios-X que confirma a estrutura de 22e é mostrada na Figura 12.

Esquema 12





22n

Dados representativos de caracterização para o complexo 22b são apresentados a

seguir:

¹H RMN (400 MHz, C₆D₆) δ 14,94 (s, 1H), 7,41 (dd, *J* = 8, 4 Hz, 1H), 7,25 (dt, *J* = 8, 4 Hz, 1H), 6,87-6,83 (m, 2H), 6,80 (br s, 1H), 6,72 (br d, *J* = 8 Hz, 1H), 4,78 (sept, *J* = 8 Hz, 1H), 4,08 (s, 1H), 3,45-3,13 (m, 4H), 2,47 (br s, 1H), 2,44 (s, 3H), 2,33 (s, 1H), 2,25 (s, 1H),
 5 2,10-1,30 (m, 10H), 2,07 (br s, 1H), 1,98 (br d, *J* = 8 Hz, 3H), 1,88 (br d, *J* = 8 Hz, 4H), 1,79 (br s, 3H), 1,76 (br s, 2H), 1,64 (br s, 4H), 1,60 (d, *J* = 4 Hz, 4H), 3,34 (br d, *J* = 16 Hz, 3H), 1,39 (br s, 1H), 1,36 (d, *J* = 4 Hz, 5H), 1,17 (br d, *J* = 8 Hz, 2H), 1,07 (br d, *J* = 8 Hz, 2H), 0,63 (br d, *J* = 12 Hz, 1H), ¹³C RMN (101 MHz, C₆D₆) δ 258,83, 214,74, 183,61, 153,90, 143,52, 137,70, 136,58, 136,43, 136,03, 129,47, 129,20, 124,98, 122,86, 122,83, 113,34,
 10 73,83, 67,67, 62,30, 57,15, 51,31, 42,77, 40,96, 40,04, 37,88, 37,58, 36,76, 33,30, 30,71, 29,60, 21,68, 21,35, 20,86, 18,65, 18,49, HRMS (FAB+, (M+H)-H₂): Calculado: 793,3883, Encontrado: 793,3894.

Dados representativos para a caracterização do complexo 22c são apresentados a seguir:

¹H RMN (400 MHz, C₆D₆) δ 14,95 (s, 1H), 7,47 (dd, *J* = 7,6, 1,6 Hz, 1H), 7,25 (t, *J* = 7,2 Hz, 1H), 6,88 (dt, *J* = 7,6, 1,2 Hz, 1H), 6,77 (br s, 1H), 6,70 (br s, 1H), 6,65 (br d, *J* = 8,4 Hz, 1H), 4,76 (sept, *J* = 6,0 Hz, 1H), 4,06 (s, 1H), 3,47 (q, *J* = 8,8 Hz, 1H), 3,38-3,21 (m, 4H), 2,43 (s, 3H), 2,40 (br s, 1H), 2,33 (s, 3H), 2,15 (br s, 4H), 2,15-1,04 (m, 2H), 1,98-1,95 (m, 1H), 1,87-1,83 (m, 1H), 1,78 (s, 3H), 1,69 (br s, 1H), 1,57 (d, *J* = 6,4 Hz, 3H), 1,56-1,53 (m, 2H), 1,22-1,15 (m, 2H), 1,05 (d, *J* = 6,4 Hz, 3H), 0,73 (br d, *J* = 12 Hz, 1H), ¹³C RMN (101 MHz, C₆D₆) δ 259,69, 215,65, 180,15, 154,57, 143,79, 137,76, 137,41, 136,81, 136,42, 129,55, 129,24, 125,51, 123,20, 123,19, 112,90, 74,01, 68,79, 67,84, 62,82, 51,44, 43,38, 41,62, 40,64, 38,27, 37,97, 37,72, 33,59, 31,21, 30,03, 25,84, 24,43, 21,35, 21,04, 20,73, 18,75, 18,48, HRMS (FAB+, (M+H)-H₂): Calculado: 629,2318, Encontrado: 629,2345.

Dados representativos para a caracterização do complexo 22d são apresentados a seguir:

¹H RMN (600 MHz, C₆D₆) δ 14,88 (s, 1H), 7,43 (br d, *J* = 12 Hz, 1H), 7,23 (t, *J* = 6 Hz, 1H), 6,94 (br s, 1H), 6,86 (t, *J* = 6 Hz, 1H), 6,74-6,71 (m, 2H), 4,87 (br s, 1H), 4,16 (s, 1H), 3,50-3,19 (m, 10H), 2,47 (br s, 1H), 2,45 (s, 3H), 2,40 (s, 3H), 2,20 (s, 3H), 2,13-2,08 (m, 2H), 2,01 (br d, *J* = 12 Hz, 1H), 1,96 (br d, *J* = 12 Hz, 1H), 1,82 (br d, *J* = 12 Hz, 1H), 1,66 (br s, 1H), 1,63 (d, *J* = 6 Hz, 3H), 1,57-1,54 (m, 1H), 1,50-1,48 (m, 1H), 1,43 (br d, *J* = 12 Hz, 1H), 1,38 (s, 3H), 1,27 (br d, *J* = 6 Hz, 3H), 1,17 (br d, *J* = 12 Hz, 1H), 1,10-1,09 (m, 2H), 0,68 (br d, *J* = 6 Hz, 1H), ¹³C RMN (151 MHz, C₆D₆) δ 259,06, 216,37, 177,95, 154,78, 144,04, 138,48, 137,86, 136,61, 136,38, 130,46, 129,48, 125,96, 123,52, 123,39, 113,89, 99,58, 75,37, 69,60, 63,10, 51,94, 43,58, 41,83, 40,83, 38,50, 38,32, 37,63, 33,94, 31,45, 30,30, 21,70, 21,41, 21,17, 20,99, 19,11, 18,88, HRMS (FAB+, (M+H)-H₂): Calculado: 703,2685, Encontrado: 703,2682.

Dados representativos para a caracterização do complexo 22e são apresentados a seguir:

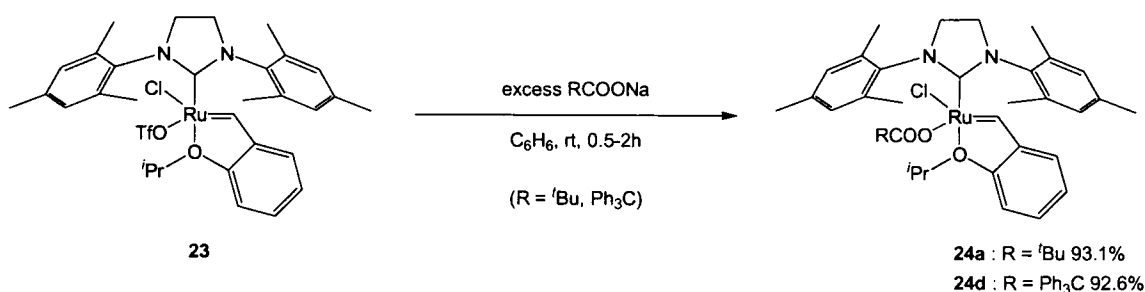
^1H RMN (400 MHz, C_6D_6) δ 15,22 (s, 1H), 7,37 (d, $J = 7,2$ Hz, 1H), 7,18 (t, $J = 7,6$ Hz, 1H), 6,98 (s, 1H), 6,82 (t, $J = 7,6$ Hz, 1H), 6,66 (s, 1H), 6,48 (d, $J = 8,4$ Hz, 1H), 4,57 (sept, $J = 6,0$ Hz, 1H), 4,17 (s, 1H), 3,43 (q, $J = 9,6$ Hz, 1H), 3,28 – 3,15 (m, 3H), 2,38 (d, $J = 8,4$ Hz, 6H), 2,25 (br s, 1H), 2,15 – 2,09 (m, 4H), 2,03 – 1,97 (m, 2H), 1,90 – 1,87 (m, 1H), 1,77 (br d, $J = 15,2$ Hz, 1H), 1,65 (br s, 1H), 1,55 – 1,47 (m, 2H), 1,42 (d, $J = 5,2$ Hz, 3H), 1,14 – 1,10 (m, 3H), 0,96 (d, $J = 6,0$ Hz, 3H), 0,58 (br d, $J = 12$ Hz, 1H), ^{13}C RMN (101 MHz, C_6D_6) δ 265,80, 265,55, 214,16, 154,72, 143,60, 137,69, 137,40, 136,24, 135,45, 130,11, 129,36, 126,83, 123,38, 123,35, 113,00, 74,32, 66,78, 63,05, 51,36, 43,14, 41,84, 40,34, 37,95, 37,81, 37,65, 33,33, 30,98, 29,83, 21,25, 21,09, 20,28, 18,56, 17,44, HRMS (FAB+, M-NO_3): Calculado: 571,2263, Encontrado: 571,2273.

Exemplo 8

Investigações empregando complexo 23 como precursor Ru

Quando $(\text{H}_2\text{IMes})\text{RuCl}(\text{OTf})[=\text{CH}-o-(\text{O}^i\text{Pr})\text{C}_6\text{H}_4]$ (23) (preparado como descrito em Krause, J. O.; Nuyken, O.; Wurst, K.; Buchmeiser, M. R. *Chem. Eur. J.* 2004, 10, 777) foi reagido com RCOONa ($\text{R} = ^i\text{Bu}$, Ph_3C), o ligante triflato de 23 foi seletivamente substituído por ligante carboxilato e $(\text{H}_2\text{IMes})\text{RuCl}(\text{OCOR})[=\text{CH}-o-(\text{O}^i\text{Pr})\text{C}_6\text{H}_4]$ ($\text{R} = ^i\text{Bu}$ (24a), Ph_3C (24d)) foi produzido em excelente rendimento (Esquema 13). Nessa reação nem substituição do ligante cloro de 23 nem a ativação da ligação C-H no grupo mesitila de 24 foram observadas. A estrutura molecular de 24d determinada por cristalografia de raios-X é mostrada na Figura 13.

Esquema 13



Exemplo 9

Resultados comparativos para a metátese cruzada de alilbenzeno e cis-1,4-diacetoxi-2-butenos com catalisadores 1-4 e 7-24

Dados selecionados da reação de metátese cruzada de alilbenzeno (25) e cis-1,4-diacetoxi-2-butenos (26) que produzem 1-acetoxi-4-fenil-2-butenos (27) (Esquema 14) estão apresentados nas Tabelas 1-3.

Esquema 14

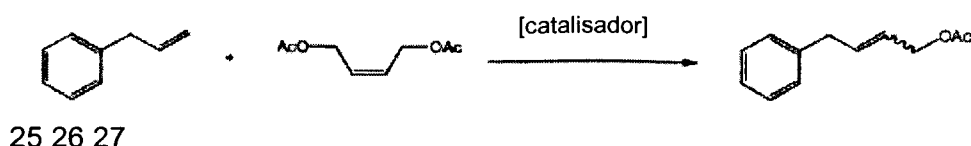


Tabela 1. Reações de metátese cruzada de alilbenzeno (25) e cis-1,4-diacetoxi-2-buteno (26) por catalisadores $\{[2-(\text{CH}_2)-4,6-\text{Me}_2(\text{C}_6\text{H}_2)](\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)(\text{Ar})\}\text{Ru}(\text{X})[=\text{CH}-\text{O}-(\text{O}^i\text{Pr})\text{C}_6\text{H}_4]^a$

Entry	catalisador		X	Catalyst loading mol%	solvente	Temper. °C	Tempo min	conversão ^b %	$\overline{\text{E/Z}}^c$	Tempo min	conversão ^b %	$\overline{\text{E/Z}}^c$
	No.	Ar										
1	7a	Mes	^t BuCOO	2.5	C ₆ H ₆	23	10	57.5	1.44	60	57.4	1.44
2	7b	Mes	PhMe ₂ CCOO	2.5	C ₆ H ₆	23	10	56.6	1.45	60	57.6	1.46
3	7c	Mes	Ph ₂ MeCCOO	2.5	C ₆ H ₆	23	10	62.2	1.82	60	64.4	1.88
4	7d	Mes	Ph ₃ CCOO	2.5	C ₆ H ₆	23	10	50.9	2.16	60	61.9	2.41
5	11	Dipp	^t BuCOO	2.5	C ₆ H ₆	23	10	69.6	1.11	60	70.6	1.13

5 ^aTodas as reações foram realizadas usando 0,20 mmol de alilbenzeno (25), 0,40 mmol de cis-1,4-diacetoxi-2-buteno (26), 0,10 mmol de tridecano (padrão interno para análise por CG) e 0,005 mmol de catalisador em 1,0 mL do solvente.

^b conversão de alilbenzeno (25) a 1-acetoxi-4-fenil-2-buteno (27), determinada por análise de CG.

10 ^c Relação molar de isômero E e isômero Z de 1-acetoxi-4-fenil-2-buteno (27), determinada por análise de CG.

Tabela 2. As reações de metátese cruzada de alilbenzeno (25) e cis-1,4-diacetoxi-2-buteno (26) por catalisadores $[(\text{C}_{10}\text{H}_{14})(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)(\text{Ar})]\text{Ru}(\text{X})[=\text{CH}-\text{O}-(\text{O}^i\text{Pr})\text{C}_6\text{H}_4]^a$

Entry	catalisador		X	Catalyst loading mol%	solvente	Temper. °C	Tempo min	conversão ^b %	$\overline{\text{E/Z}}^c$	Tempo min	conversão ^b %	$\overline{\text{E/Z}}^c$
	No.	Ar										
6	19a	Mes	^t BuCOO	5.0	C ₆ H ₆	70	30	32.5	0.13	120	36.4	0.12
7	19a	Mes	^t BuCOO	5.0	THF	reflux	240	59.5	0.19	-	-	-
8	19a	Mes	^t BuCOO	5.0	THF/H ₂ O ^d	reflux	240	80.9	0.13	-	-	-
9	19a	Mes	^t BuCOO	5.0	THF/H ₂ O ^e	reflux	240	64.4	0.14	-	-	-
10	19b	2,6-Me ₂ C ₆ H ₃	^t BuCOO	5.0	C ₆ H ₆	70	30	1.8	0.13	120	5.5	0.09
11	19c	2-MeC ₁₀ H ₇	^t BuCOO	5.0	C ₆ H ₆	70	30	1.3	0.12	120	2.6	0.11
12	20a	Mes	Cl	5.0 ^f	C ₆ H ₆	70	30	9.7	2.34	120	11.0	2.30
13	20b	Mes	I	5.0	C ₆ H ₆	70	80	0.7	0.23	120	1.0	0.43
14	21a	Mes	O(2,6- ⁱ Pr ₂)C ₆ H ₃	5.0	C ₆ H ₆	70	30	12.3	0.12	120	39.5	0.13
15	21a	Mes	O(2,6- ⁱ Pr ₂)C ₆ H ₃	5.0	THF	reflux	240	50.9	0.16	-	-	-
16	21b	Mes	OC ₆ Cl ₅	5.0	C ₆ H ₆	70	120	0.7	0.16	480	2.2	0.21
17	22	Mes	SO ₂ Mes	5.0	C ₆ H ₆	70	30	1.8	0.09	120	1.7	0.65
18	22	Mes	SO ₂ Mes	5.0	Et ₂ O	reflux	240	8.5	0.85	-	-	-

15 ^aTodas as reações foram realizadas usando 0,20 mmol de alilbenzeno (25), 0,40 mmol de cis-1,4-diacetoxi-2-buteno (26), 0,10 mmol de tridecano (padrão interno para análise por CG) e 0,005 mmol de catalisador em 1,0 mL do solvente.

^b conversão de alilbenzeno (25) a 1-acetoxi-4-fenil-2-buteno (27), determinada por análise de CG.

20 ^c Relação molar de isômero E e isômero Z de 1-acetoxi-4-fenil-2-buteno (27), determinada por análise de CG.

^d THF:H₂O = 5: 5

^f continha 0,8 equivalente de ácido pivalico.

Tabela 3. As reações de metátese cruzada de alilbenzeno (25) e cis-1,4-diacetoxi-2-buteno (26) por catalisadores de Grubbs^a

Entr.	catalisador		solvente	Temperatura °C	Tempo min	conversão ^b %	E/Z^c		conversão ^b %	E/Z^c
	No.	Catalyst loading mol%					-	-		
19	24a	2.5	C ₆ H ₆	23	10	60.4	4.44	60	78.8	9.02
20	24d	2.5	C ₆ H ₆	23	10	73.4	5.18	60	79.8	9.93
21	1	2.5	C ₆ H ₆	23	30	13.0	4.12	120	40.7	3.93
22	2	2.5	C ₆ H ₆	23	30	16.6	4.00	120	31.3	3.87
23	3	2.5	C ₆ H ₆	23	1	8.1	2.95	30	67.3	8.63
24	4	2.5	C ₆ H ₆	23	1	69.7	10.55	30	66.3	10.66
25	10	2.5	C ₆ H ₆	23	1	60.0	3.67	30	83.9	9.11
26	16a	2.5	C ₆ H ₆	23	1	0.15	3.10	30	0.23	2.90

^aTodas as reações foram realizadas usando 0,20 mmol de alilbenzeno (25), 0,40 mmol de cis-1,4-diacetoxi-2-buteno (26), 0,10 mmol de tridecano (padrão interno para análise por CG) e 0,005 mmol de catalisador em 1,0 mL do solvente.

^b conversão de alilbenzeno (25) a 1-acetoxi-4-fenil-2-buteno (27), determinada por análise de CG.

^c Relação molar de isômero E e isômero Z de 1-acetoxi-4-fenil-2-buteno (27), determinada por análise de CG.

Os catalisadores metalacíclicos possuindo ligantes carboxilato {[2-(CH₂)-4,6-Me₂(C₆H₂)](C₃N₂H₄)(Mes)}-Ru(OCOR)[=CH-o-(OⁱPr)C₆H₄] (R = ⁱBu (7a), PhMe₂C (7b), Ph₂MeC (7c), Ph₃C (7d)) apresentaram muito menores relações *E/Z* de 27 (*E/Z* = 1,4-2,3 a cerca de 60% de conversão (Entrada 1-4 na Tabela 1) em relação aos típicos catalisadores de Grubbs de 1^a e de 2^a geração (1-4) Entrada (21-24 na Tabela 3). Por outro lado, os catalisadores não-quelados (H₂IMes)RuCl(OCOR)[=CH-o-(OⁱPr)C₆H₄] (R = ⁱBu (24a), Ph₃C (24d)), que também possuem ligantes carboxilato, mostraram muito similares relações *E/Z* de 27 (entrada 19 e 20 na Tabela 3) comparada com os catalisadores de 2^a geração de Grubbs (3 e 4, entrada 23 e 24 na Tabela 3). Assim, a melhorada seletividade Z de 7a-d é derivada de suas estruturas queladas.

{[2-(CH₂)-4,6-Me₂(C₆H₂)](C₃N₂H₄)(Dipp)}Ru(OCOⁱBu)[=CH-o-(OⁱPr)C₆H₄] (11) com o grupo mais volumoso diisopropilfenila mostrou aumentada seletividade Z em comparação a 7a.

Os catalisadores com quelatos contendo o grupo adamantila [(C₁₀H₁₄)(C₃N₂H₄)(R)]Ru(OCOⁱBu)[=CH-o-(OⁱPr)C₆H₄] (R = Mes (19a), 2,6-(CH₃)₂C₆H₃ (19b), 2-(CH₃)C₁₀H₆ (19c)) apresentaram muito alta seletividade Z na reação de MC estudada (Entrada 6, 10 e 11 na Tabela 2). As relações *E/Z* de 27 por esses catalisadores, que eram 0,09-0,12 (ca 90% isômero Z) em 120 min, foram as mais baixas em meio àquelas conseguidas por catalisadores de metátese de olefinas com base rutênio.

O catalisador com ligante substituído [(C₁₀H₁₄)(C₃N₂H₄)(Mes)]RuX[=CH-o-(OⁱPr)C₆H₄] (X = Cl (20a), I (20b), O(2,6-ⁱPr₂C₆H₃) (21a), O(C₆Cl₅) (21b), SO₃Mes (22)) tam-

bém mosraram seletividade Z de moderada a excelente, na reação de MC (Entrada 12-14, 16, 17 na Tabela 2). Quando comparado com 7a, 21a produziu 27 com relação *E/Z* similar e melhor conversão (entrada 14 na Tabela 2).

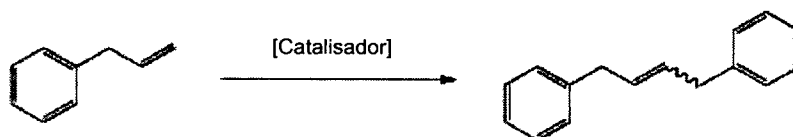
As condições de reação também influenciaram a conversão e a estereo-seletividade. Quando as reações foram realizadas em temperaturas de refluxo, foram observadas melhoradas conversões (entrada 7, 15, 18 na Tabela 2). Além disso, quando uma mistura de THF e água foi utilizada como solvente em refluxo, foram alcançadas maior conversão e menor relação *E/Z* que sob refluxo de THF (entrada 8, 9 na Tabela 2). Estes resultados implicaram não apenas pelo fato de que a água otimiza as condições de reação, mas também que os catalisadores quelato mencionados acima são tolerantes no tocante a água em solvente orgânico. Assim, solvente anidro não é necessário para esses catalisadores. Essas características permitem o fácil uso dos catalisadores na síntese orgânica comum e síntese de polímeros.

Exemplo 10

Resultados comparativos para auto-metátese do alilbenzeno com os catalisadores 4, 7a, 11 e 19a

Dados seleccionados do homo-acoplamento por metátese do alilbenzeno (25) produzindo 1,4-difenil-2-butenos (28) (Esquema 15) estão nas Tabelas 4 e 5.

Esquema 15



25 28

Tabela 4. Homoacoplamento por metátese de alilbenzeno (25) por catalisadores $[(R)(C_3N_2H_4)(Ar)]Ru(OCO^iBu)[=CH-o-(O^iPr)C_6H_4]^a$

Entry	catalisador			Catalyst loading	solvente	Temper.	Tempo	conversão ^b	<i>E/Z</i> ^c	Tempo	conversão ^b	<i>E/Z</i> ^c
	No.	R	Ar	mol%								
27	7a	Mes ^d	Mes	2.5	C ₆ H ₆	23	30	36.3	1.08	120	41.0	1.37
28	11	Mes ^d	Dipp	2.5	C ₆ H ₆	23	30	25.7	0.78	120	37.2	1.14
29	19a	Adm ^e	Mes	2.5	C ₆ H ₆	70	30	51.8	0.04	120	65.3	0.17

^aTodas as reações foram realizadas usando 0,20 mmol de alilbenzeno (25), 0,10 mmol de tridecano (padrão interno para análise por CG) e 0,005 mmol de catalisador em 1,0 mL do solvente.

^b conversão de alilbenzeno (25) a 1,4-difenil-2-butenos (28) determinada por análise de CG.

^c Relação molar de isômero E e isômero Z de 1,4-difenil-2-butenos (28) determinada por análise de CG.

^d[2-(CH₂)-4,6-Me₂(C₂H₆)] conectando NHC e rutênio,

^e(C₁₀H₁₄) conectando NHC e rutênio.

Tabela 5. Homoacoplamento por metátese de alilbenzeno (25) por catalisadores de Grubb^a

Entry	catalisador No.	Catalyst loading	solvente -	Temperatura °C	Tempo min	conversão ^b %	<i>E/Z</i> ^c	Tempo min	conversão ^b %	<i>E/Z</i> ^c
		mol%					-			-
30	4	2.5	C ₆ H ₆	23	1	29.0	5.88	30	27.6	5.43

^a Reação realizada usando 0,20 mmol de alilbenzeno (25), 0,40 mmol de cis-1,4-diacetoxi-2-buten-2-ol (26), 0,10 mmol de tridecano (padrão interno para análise por CG) e 0,005 mmol de catalisador em 1,0 mL do solvente.

^b conversão de alilbenzeno (25) a 1,4-difenil-2-buten-2-ol (28) determinada por análise de CG.

^c Relação molar de isômero E e isômero Z de 11,4-difenil-2-buten-2-ol (28) determinada por análise de CG.

^d [2-(CH₂)-4,6-Me₂(C₂H₅)] conectando NHC e rutênio,

^e (C₁₀H₁₄) conectando NHC e rutênio.

Em comparação com típico Grubbs catalisador (H₂IMes)RuCl₂[=CH-o-(OⁱPr)C₆H₄] (4) (Entrada 30 na Tabela 5), todos os catalisadores quelato produziram muito menor relação *E/Z* de 28 (Entradas 27-29 na Tabela 4) e 19a apresentou excelente seletividade Z do produto.

Exemplo 11

Resultados comparativos para RCM macrocíclico de 29 com catalisadores 4, 7A, 11 e 19a

Os dados selecionados da metátese de fechamento de anel de dieno (29) que produzem lactona de 14 membros (30) (Esquema 16) estão apresentados na Tabela 6 e 7.

Esquema 16

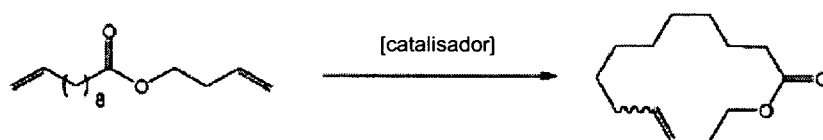


Tabela 6. Metátese macrocíclica de fechamento de anel por catalisadores [(R)(C₃N₂H₄)(Ar)]Ru(OCO^tBu)[=CH-o-(OⁱPr)C₆H₄]^a

Entry	No.	catalisador		Catalyst loading mol%	solvente -	Temper. °C	Tempo min	conversão ^b %	<i>E/Z</i> ^c	Tempo min	conversão ^b %	<i>E/Z</i> ^d
		R	Ar						-			-
31 ^a	7a	Mes ^o	Mes	5.0	C ₆ H ₆	50	30	17.4	1.07	120	24.2	1.12
32 ^a	11	Mes ^o	Dipp	5.0	C ₆ H ₆	50	30	12.1	0.77	120	19.4	0.83
33 ^b	19a	Adm ⁱ	Mes	20	C ₆ H ₆	70	120	4.6	0.34	480	7.5	0.26

^a Todas as reações realizadas usando 0,060 mmol de dieno (29), 0,10 mmol de tridecano (padrão interno para análise por CG) e 0,003 mmol de catalisador em 20 mL de solvente.

^b Reação foi realizada usando 0,030 mmol de dieno (29), 0,10 mmol de tridecano (padrão interno para análise por CG) e 0,012 mmol de catalisador em 20 mL de solvente.

^c Conversão de dieno (29) a lactona de 14 membros (30) determinado por análise CG.

^d Relação molar de isômero E e isômero Z de lactona de 14 membros (30) determinado por análise por CG.

^e [2-(CH₂)-4,6-Me₂(C₂H₆)] conectando NHC e rutênio,

^f (C₁₀H₁₄) conectando NHC e rutênio.

Tabela 7. Metátese macrocíclica de fechamento de anel por catalisador de Grubbs^a

Entry	catalisador No.	Catalyst loading	solvente -	Temperatura °C	Tempo min	conversão ^b %	E/Z ^c	Tempo min	conversão ^b %	E/Z ^c
		mol%					-			
34	4	5.0	C ₆ H ₆	50	1	46.5	9.98	30	79.5	10.7

^a A reação foi realizada utilizando 0,060 mmol de dieno (29), 0,10 mmol de tridecano (padrão interno para análise por CG) e 0,003 mmol de catalisador, 20 mL de solvente.

^b Conversão de dieno (29) a lactona de 14 membros (30) determinada por análise por CG.

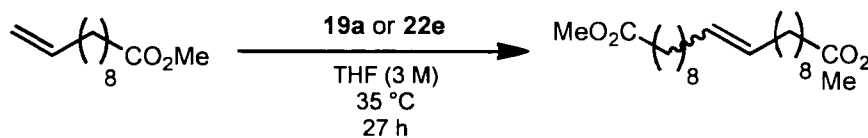
^c Relação molar de isômero E e de isômero Z de lactona de 14 membros (30), determinada por análise de CG.

10 Todos os catalisadores metalacíclicos mostraram seletividade Z de moderada a muito alta do produto. Por outro lado, 4 mostrou muito alta seletividade E do produto.

Exemplo 12

Resultados comparativos para auto-metátese de 10-undecanoato de metila com catalisadores 19a e 22e

15 Tabela 8. Comparação de catalisadores 19a e 22e para a homodimerização de 10-undecanoato de metila.



catalisador	cat. load. (mol%)	Z, %	TON
19a	0.5	70	40
22e	0.3	>95	270

Exemplo 13

Resultados comparativos para metátese cruzada de alilbenzeno e cis-1,4-diacetoxi-2-butenos com catalisadores 19a e 22e

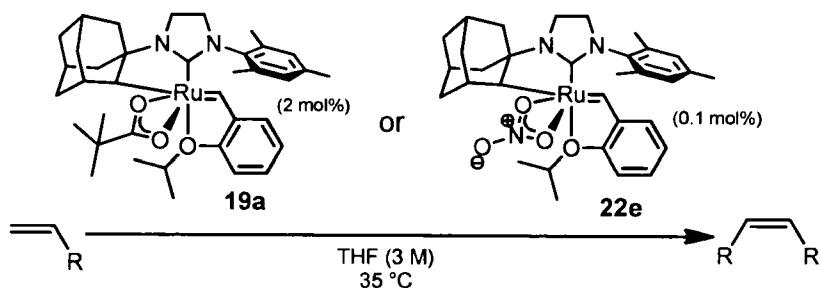
20 Tabela 9. Reação de metátese cruzada de alilbenzeno (25) e cis-1,4-diacetoxi-2-butenos (26) com catalisadores 19a e 22e

catalisador	cat. load. (mol%)	temp. °C	time. h	27		28	
				conv. %	Z, %	conv. %	Z, %
19a	5	70	4	64	88	29	97
22e	1	35	9	58	91	28	97

Exemplo 14

Resultados comparativos para a auto-metátese de diversas olefinas terminais com vários catalisadores 19a e 22e

Tabela 10. Comparação dos catalisadores 19a e 22e para o homoacoplamento de diversas olefinas terminais.



substrato	catalisador	cat. loading (mol%)	Tempo (h)	Conv. ^a (%)	Z ^a (%)	TON ^b
	19a	2	1	>95	92	<50
	22e	0.1	9	88	86	880
	19a	2	3	>95	>95	<50
	22e	0.1	8	13	>95	130
	19a	2	4	>95	89	<50
	22e	0.1	10	5	>95	50
	19a	2	3	73	69	37
	22e	0.1	10	93	90	930
	19a	2	5.5	>95	73	<50
	22e	0.3	27	81	>95	270
	19a	2	1	>95	72	<50
	22e	0.1	10	70	87	700
	19a	2	4	>95	>95	<50
	22e	0.1	8	93	89	930
	19a	2	2	70	71	35
	22e	0.1	8	5	>95	50

5 ^a Determinado por espectroscopia ¹H RMN.

^b Conversão/carga de catalisador.

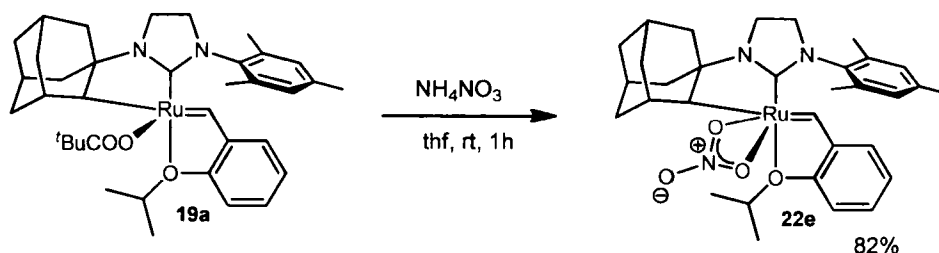
Exemplo 15

Procedimentos alternativos para preparação de complexo Ru-catalisador 22e

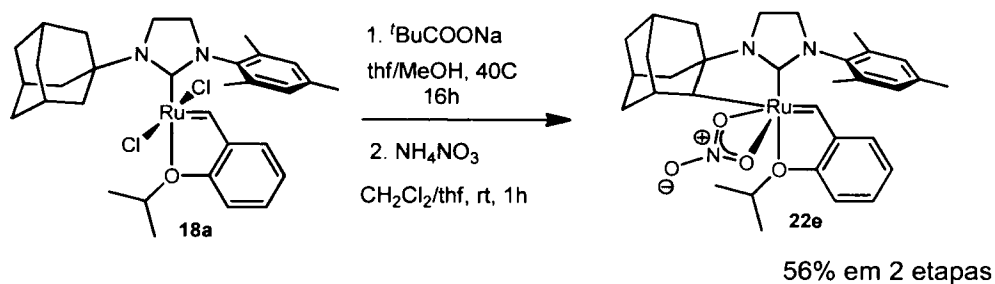
Procedimentos alternativos para a síntese do complexo 22e são apresentados nos

- 10 Esquemas 17 e 18. O Esquema 17 descreve a síntese começando do complexo 19a e realizando a substituição de ligante com NH₄NO₃, em THF. Esquema 18 descreve a síntese, a partir do complexo dicloreto 18a e realiza uma sequência em duas etapas com NaOPiv em THF/MeOH e, em seguida, a subsequente substituição do ligante com NH₄NO₃, em THF. Em ambos os casos, os dados de caracterização para 22e encaixam com aqueles previamente apresentados abaixo no Esquema 12.
- 15

Esquema 17



Esquema 18

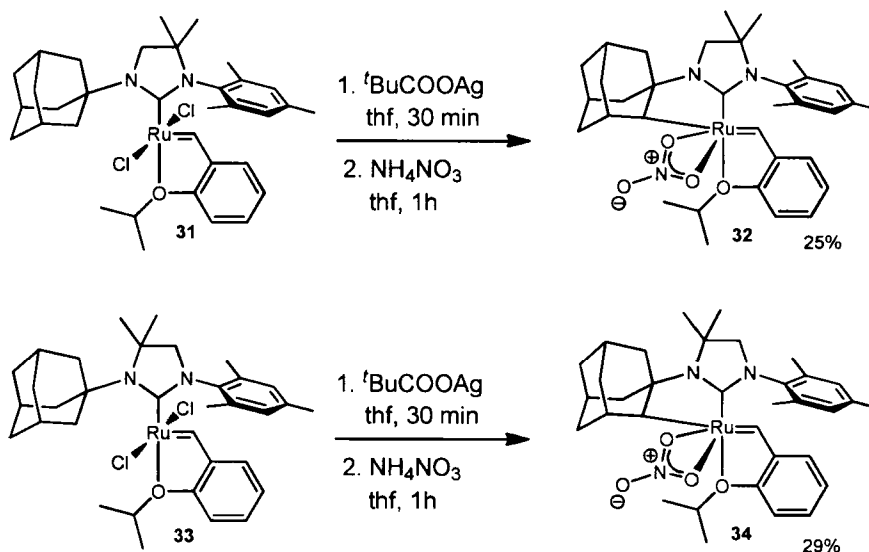


Exemplo 16

Preparação de complexos catalisador-Ru C-H ativados **32** e **34** com substituição metálica na estrutura NHC

- 5 Empregando uma sequência reacional semelhante àquela descrita para a síntese de **22e** nos Esquemas 7, 8, 9 e 17, complexos RuCl_2 **31** e **33** foram sintetizados e depois convertidos aos complexos nitrato C-H ativados **32** e **34** mediante tratamento com AgOPiv e subsequente troca aniônica com NH_4NO_3 .

Esquema 19



- 10 Os dados de caracterização ^1H RMN para o complexo **32** são apresentados a seguir:

^1H RMN (C_6D_6 , 500 MHz) δ 15,29 (s, 1H), 7,40 (dd, 1H, $J = 1,5, 7,5$ Hz), 7,19 (ddd, 1H, $J = 1,7, 7,4, 8,4$ Hz), 7,00 (s, 1H), 6,84 (td, 1H, $J = 0,8, 7,4$ Hz), 6,69 (d, 1H, $J = 1,5$ Hz),

6,48 (d, 1H, $J = 8,5$ Hz), 4,56 (hept, 1H, $J = 6,3$ Hz), 4,24 (s, 1H), 3,16 (d, 1H, $J = 9,8$ Hz), 3,05 (d, 1H, $J = 9,8$ Hz), 2,46 (s, 3H), 2,43 (s, 3H), 2,27 (m, 1H), 2,14 (m, 1H), 2,10 (s, 3H), 1,96-2,05 (m, 2H), 1,88-1,93 (m, 1H), 1,79 (dd, 1H, $J = 1,7, 12,1$ Hz), 1,67 (m, 1H), 1,45-1,58 (m, 3H), 1,43 (d, 3H, $J = 6,5$ Hz), 1,12 (m, 2H), 1,07 (s, 3H), 1,00 (s, 3H), 0,96 (d, 3H, $J = 6,5$ Hz), 0,61 (d, 1H, $J = 12,0$ Hz),

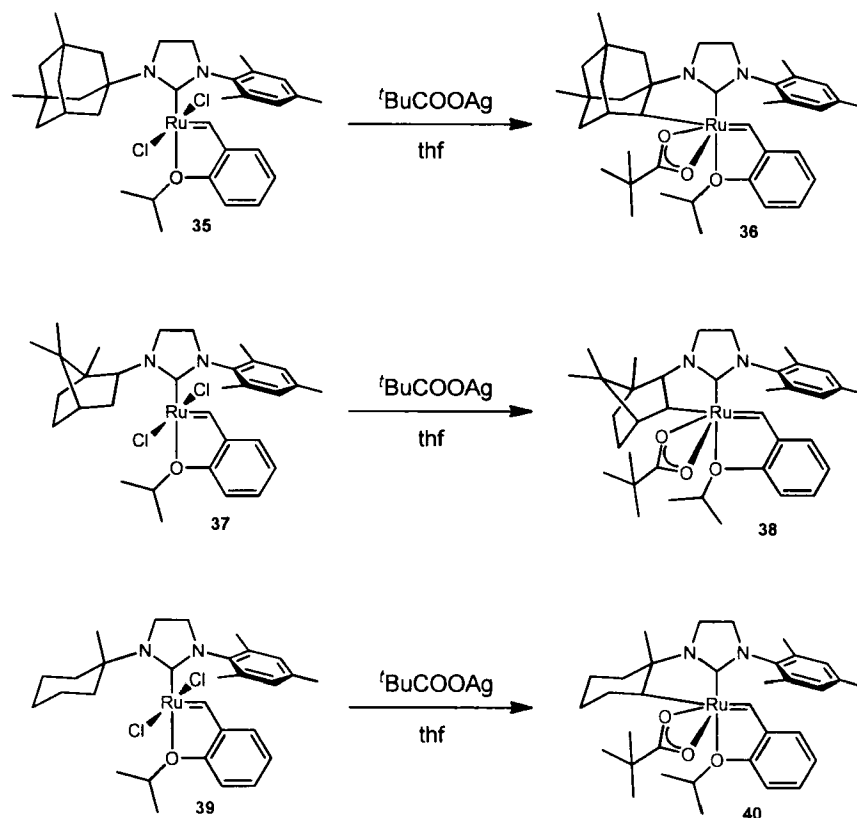
Os dados de caracterização ^1H RMN para o complexo 34 são apresentados a seguir:

^1H RMN (C_6D_6 , 500 MHz) δ 15,29 (s, 1H), 7,43 (dd, 1H, $J = 1,6, 7,5$ Hz), 7,20 (m, 1H), 7,02 (s, 1H), 6,84 (td, 1H, $J = 0,7, 7,4$ Hz), 6,65 (s, 1H), 6,49 (d, 1H, $J = 8,4$ Hz), 4,54 (hept, 1H, $J = 6,5$ Hz), 4,16 (s, 1H), 3,29 (d, 1H, $J = 10,0$ Hz), 3,10 (d, 1H, $J = 10,0$ Hz), 2,48 (s, 3H), 2,41 (s, 3H), 2,24 (m, 2H), 2,12 (s, 3H), 2,10 (m, 2H), 2,00 (m, 1H), 1,68-1,78 (m, 2H), 1,60 (s, 1H), 1,49 (q, 2H, $J = 12,3$ Hz), 1,39 (d, 3H, $J = 6,0$ Hz), 1,38 (m, 1H), 1,23 (s, 3H), 1,19 (s, 3H), 1,04 (m, 1H), 0,96 (d, 3H, $J = 6,5$ Hz), 0,61 (d, 1H, $J = 12,0$ Hz).

Exemplo 17

Preparação de complexos catalisadores-Ru C-H ativados 36, 38 e 40 que contêm frações C-H ativadas diferentes de adamantila

Empregando procedimentos reacionais similares àqueles descritos nos Esquemas 8 e 9, os complexos de Ru-35, 37 e 39 foram preparados e em seguida convertidos em complexos C-H ativados 36, 38 e 40 como foi descrito no Esquema 20.



* Dados representativos para a caracterização do complexo 36 são apresentados a seguir:

^1H RMN (400 MHz, C_6D_6) δ 14,83 (s, 1H), 7,46 (dd, $J = 7,5, 1,7$ Hz, 1H), 7,26 (t, $J = 1,2$ Hz, 1H), 6,93 (dd, $J = 7,4, 0,9$ Hz, 1H), 6,85 – 6,81 (m, 1H), 6,77 – 6,74 (m, 1H), 6,70 (d, $J = 8,3$ Hz, 1H), 4,87 – 4,72 (m, 1H), 3,91 (s, 1H), 3,57 – 3,01 (m, 3H), 2,66 – 2,54 (m, 1H), 2,43 (s, 3H), 2,29 (s, 3H), 2,21 (s, 3H), 1,79 – 1,69 (m, 1H), 1,62 – 1,59 (m, 1H), 1,52 (d, $J = 6,6$ Hz, 3H), 1,43 – 1,39 (m, 2H), 1,26 (s, 13H), 1,17 (d, $J = 6,2$ Hz, 3H), 1,05 – 1,02 (m, 1H), 0,89 (s, 3H), 0,78 (dt, $J = 12,1, 2,8$ Hz, 1H), 0,65 – 0,63 (m, 1H), 0,62 (s, 3H), 0,36 – 0,24 (m, 1H), ^{13}C RMN (101 MHz, C_6D_6) δ 259,04, 258,78, 214,91, 154,24, 143,78, 137,96, 136,98, 136,83, 136,48, 129,90, 129,67, 125,62, 123,14, 122,79, 113,87, 74,46, 66,54, 64,09, 52,10, 51,72, 48,84, 46,63, 42,65, 41,30, 39,80, 39,10, 38,62, 33,41, 32,12, 30,77, 30,71, 28,92, 27,76, 21,64, 21,19, 21,04, 19,05, 18,97, HRMS (FAB+): Calculado: 700,3178, Encontrado: 700,3181.

Exemplo 18

Os resultados para o auto-metátese de diversas olefinas terminais com catalisadores 32 e 34

Os dados selecionados para a auto-metátese de diversas olefinas empregando catalisadores 32 e 34 estão resumidos nas Tabelas 11 e 12. As condições experimentais foram as seguintes: carga de catalisador: 0,1% em mol; 3M em THF, 35 ° C.

Tabela 11. Auto-metátese empregando Catalisador 32

Substrato	Tempo h	Conv, %	Z, %
Alilbenzeno	1	82	98
	3	94	95
	7	97	90
	12	99	79
10-undecanoato de metila	1	35	99
	3	65	98
	7	78	97
	12	82	94
4-penten-1-ol	1	20	96
	3	63	95
	7	71	82
	12	81	63

Tabela 12. Auto-metátese empregando Catalisador 32

Substrato	Tempo h	Conv, %	Z, %
Alilbenzeno	1	72	98

	3	92	95
	7	97	72
	12	98	53
10-undecanoato de metila	1	18	99
	3	56	97
	7	79	94
	12	86	91
4-penten-1-ol	1	6	95
	3	55	88
	7	73	78
	12	85	76

Exemplo 19

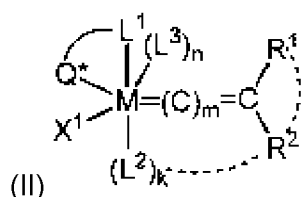
Resultados comparativos para a metátese cruzada de alilbenzeno e cis-1,4-diacetoxi-2-butenos com catalisadores 19a, 22e e 36

5 Tabela 13. Comparação dos catalisadores 19a, 22b, 36 para acoplamento cruzado entre substratos 25 e 26 para a formação de produto cruzado 27 e produto homo-acoplado 28.

25	26			27		28	
				27		28	
Catalisador	cat. load., mol%	temp. °C	Tempo	conv. %	Z. %	conv. %	Z. %
19a	5	35	9 h	37	89	26	96
22b	5	35	20 min	11	77	12	88
			30 min	23	83	19	90
			1.5 h	36	82	26	91
			3 h	43	83	30	92
			6 h	48	82	34	91
36	5	35	5 min	19	89	18	95
			15 min	37	87	29	93
			30 min	42	86	33	92
			1.5 h	47	84	35	91
			4 h	47	82	35	92

REIVINDICAÇÕES

1. Composto catalisador de metátese de olefinas C-H ativado **CARACTERIZADO** pelo fato de que tem a estrutura da fórmula (II):



em que

5 M é um metal de transição do Grupo 8;

X¹ é qualquer ligante aniônico;

L² é um ligante neutro de dois elétrons, que pode estar opcionalmente conectado com R²;

L³ é um ligante neutro doador de elétrons;

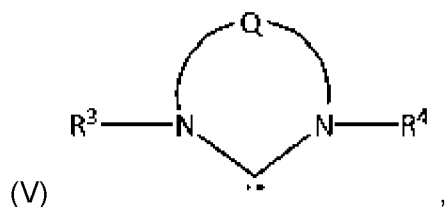
10 R¹ e R² são, independentemente, hidrogênio, hidrocarbila, hidrocarbila substituída, hidrocarbila contendo heteroátomo, hidrocarbila substituída contendo heteroátomo, ou grupos funcionais, em que R² pode estar opcionalmente conectado com R¹ e/ou L²;

Q* é uma fração aniônica formadora de ponte doadora de 2 elétrons que liga L¹ e M, a qual pode, juntamente com L¹ e M, formar um ou mais grupos cíclicos, e em que M, L¹ e Q* formam uma estrutura de anel ligante quelante M-Q*-L¹ possuindo um tamanho de anel de 5, 6 ou 7 átomos,

em que

Q* é selecionado de alquilenos, alquilenos substituídos, alquilenos contendo heteroátomo, alquilenos substituídos contendo heteroátomo, cicloalquilenos, cicloalquilenos substituídos, cicloalquilenos contendo heteroátomo, cicloalquilenos substituídos contendo heteroátomo, arila, arila substituída, arila contendo heteroátomo, ou arila substituída contendo heteroátomo;

L¹ é um ligante carbeno que possui a estrutura da fórmula (V)



em que

Q é selecionado de hidrocarbilenos, hidrocarbilenos substituídos, hidrocarbilenos contendo heteroátomo, ou hidrocarbilenos substituídos contendo heteroátomo, em que dois ou mais substituintes em átomos adjacentes dentro de Q podem ser também ligados para formar uma estrutura cíclica adicional;

R³ e R⁴ são independentemente selecionados de hidrocarbila, hidrocarbila substituída, hidrocarbila contendo heteroátomo, ou hidrocarbila substituída contendo heteroátomo;

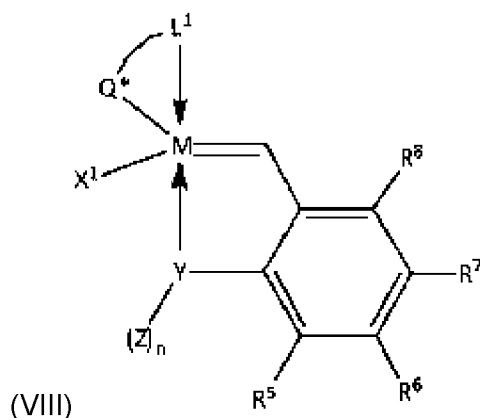
n e k são independentemente 0 ou 1, de tal modo que L^3 pode estar ou não presente; e

m é 0, 1 ou 2.

2. Composto, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que qualquer dois ou mais de X^1 , Q^* , L^1 , L^2 , L^3 , R^1 e R^2 em conjunto formam um ou mais grupos cíclicos.

3. Composto, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, **CARACTERIZADO** pelo fato de que qualquer um ou mais de X^1 , Q^* , L^1 , L^2 , L^3 , R^1 e R^2 estão anexados a um suporte.

4. Composto, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o composto tem a estrutura de fórmula (VIII):



em que,

M, L^1 e Q^* são como previamente definidos;

X^1 é qualquer ligante aniônico;

Y é um heteroátomo selecionado dentre N, O, S e P;

15 R^5 , R^6 , R^7 , e R^8 são cada um independentemente selecionado a partir do grupo que compreende hidrogênio, halogênio, alquila, alquenila, alquinila, arila, heteroalquila, alquenila contendo heteroátomo, heteroalquenila, heteroarila, alcóxi, alqueniloxi, ariloxi, alcóxicarbonila, carbonila, alquilamino, alquiltio, aminosulfonila, monoalquilaminosulfonila, dialquilaminosulfonila, alquilsulfonila, nitrila, nitro, alquilsulfonila, trialoalquila, perfluoroalquila, ácido carboxílico, cetona, aldeído, nitrato, ciano, isocianato, hidroxila, éster, éter, amina, imina, amida, amida halogênio-substituída, trifluoramida, sulfeto, dissulfeto, sulfonato, carbamato, silano, siloxano, fosfina, fosfato, ou borato, onde qualquer combinação de R^5 , R^6 , R^7 , e R^8 pode estar ligada para formar um ou mais grupos cíclicos;

25 n é 1 ou 2, tal que n é 1, para heteroátomos divalentes O ou S, e n é 2 para heteroátomos trivalentes N ou P; e

Z é selecionado a partir de hidrogênio, alquila, arila, alquila funcionalizada, ou arila funcionalizada em que o(s) grupo funcional pode independentemente ser um ou mais dos seguintes: alcóxi, arilóxi, halogênio, ácido carboxílico, cetona, aldeído, nitrato, ciano, isocianato, hidroxila, éster, éter, amina, imina, amida, trifluoramida, sulfeto, dissulfeto, carbamato,

silano, siloxano, fosfina, fosfato ou borato, metila, isopropila, sec-butila, t-butila, neopentila, benzila, fenila e trimetilsilila e em que qualquer combinação ou combinações de X^1 , Q^* , L^1 , Y , Z , R^5 , R^6 , R^7 e R^8 pode estar ligado a um suporte.

5. Composto, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4,
5 **CARACTERIZADO** pelo fato de que M está diretamente ligado a um átomo de carbono de Q^* na estrutura de anel ligante quelante $M-Q^*-L^1$.

6. Composto, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5,
CARACTERIZADO pelo fato de que M é Ru ou Os .

7. Composto, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6,
10 **CARACTERIZADO** pelo fato de que X^1 é selecionado a partir de haleto, nitrato, alquila, arila, alcóxi, alquilcarboxilato, arilóxi, alcoxicarbonila, arilóxicarbonila, arilcarboxilato, acila, aciloxi, alquilsulfonato, arilsulfonato, alquilsulfanila, arilsulfanila, alquilsulfinila ou arilsulfinila.

8. Composto, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7,
15 **CARACTERIZADO** pelo fato de que X^1 selecionado de carboxilato, nitrato, fenóxido, haleto, sulfóxido ou nitrito.

9. Composto, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que Q^* é selecionado de cicloalquilenos, cicloalquilenos substituídos, arila ou arila substituída.

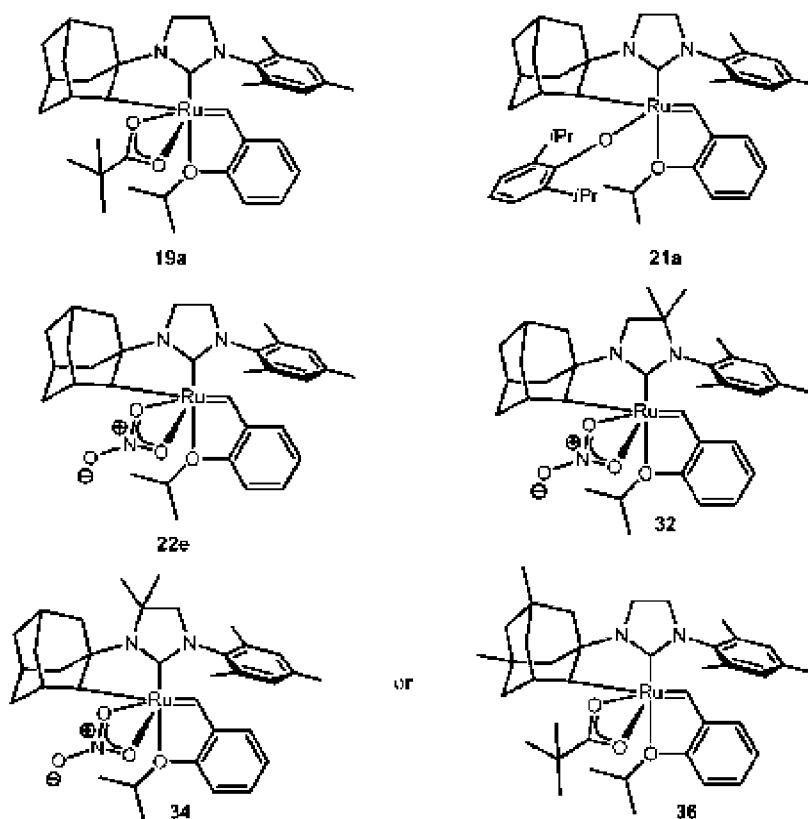
10. Composto, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que R^3 e R^4 são independentemente selecionados a partir de cicloalquila, cicloalquila substituída, cicloalquila contendo heteroátomo, cicloalquila substituída contendo heteroátomo, arila, arila substituída, arila contendo heteroátomo, ou arila substituída contendo heteroátomo.
20

11. Composto, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que R^3 representa um grupo cicloalquila ou cicloalquila substituída e R^4 é um grupo arila substituída.
25

12. Composto, de acordo com a reivindicação 11, **CARACTERIZADO** pelo fato de que R^3 representa um grupo adamantila ou adamantila substituída, ou um grupo cicloalquila C3-C12 substituído.

13. Composto, de acordo com a reivindicação 12, **CARACTERIZADO** pelo fato de que R^4 é um grupo arila substituído em que ambas as posições orto do anel estão substituídas.
30

14. Composto, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que é selecionado de:



15. Método de produzir um composto catalisador de metátese de olefinas C-H ativado, como definido na reivindicação 1, o método **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende contatar um composto carboxilato de fórmula M^1X^2 , em que M^1 é selecionado de prata, lítio, sódio, potássio, rubídio, célio, magnésio, cálcio, estrôncio, bário, ferro, zinco, ou tálio, e X^2 é um ânion de carboxilato, com um catalisador de metátese de olefinas de fórmula

$$(X^1)_2(L^3)_n(L^2)_kL^1M=(C)_mCR^1R^2,$$

em que X^1 é qualquer ligante aniônico, L^1 , L^2 , e L^3 são, independentemente, qualquer ligante neutro doador de elétrons, n e k são independentemente 0 ou 1, m é 0, 1, ou 2, M é um metal de transição do Grupo 8, e R^1 e R^2 são independentemente selecionados a partir de hidrogênio, hidrocarbila, hidrocarbila substituída, hidrocarbila contendo heteroátomo, hidrocarbila substituída contendo heteroátomo, ou grupos funcionais;

sob condições efetivas para promover a troca de ânions X^2 por ligantes aniônicos X^1 , tal que um composto catalisador de metátese de olefina C-H ativado é produzido em que M e L^1 são ligados juntos por uma fração aniônica formadora de ponte doadora de 2 elétrons Q^* numa estrutura de anel ligante quelante $M-Q^*-L^1$ possuindo um tamanho de anel de 5, 6 ou 7 átomos, e o composto catalisador contém um ligante aniônico X^2 .

16. Método, de acordo com a reivindicação 15, **CARACTERIZADO** pelo fato de que M está ligado diretamente a um átomo de carbono de Q^* na estrutura de anel de ligante quelante $M-Q^*-L^1$.

17. Método, de acordo com a reivindicação 15, **CARACTERIZADO** pelo fato de que M^1 é prata ou sódio.

18. Método, de acordo com a reivindicação 15, **CHARACTERIZADO** pelo fato de que o carboxilato é de fórmula $(R)_3COOM^1$, em que R é independentemente selecionado de hidrogênio, alquila C1-C12, alquila C1-C12 substituída, cicloalquila C3-C12 substituída, cicloalquila C3-C12, arila ou arila substituída, em que pelo menos um R não é hidrogênio.

5 19. Método, de acordo com a reivindicação 18, **CHARACTERIZADO** pelo fato de que R é independentemente selecionado de hidrogênio, alquila C1-C12 ou arila.

20. Método, de acordo com a reivindicação 18, **CHARACTERIZADO** pelo fato de que $(R)_3$ é selecionado de t-butila, $PhMe_2C$, Ph_2MeCH , ou Ph_3C .

10 21. Método, de acordo com a reivindicação 15, **CHARACTERIZADO** pelo fato de que adicionalmente compreende contatar o composto catalisador de metátese de olefinas C-H ativado com um composto de troca de ligante aniônico de fórmula $M^2 X^3$, em que M^2 é um cátion e X^3 é um ânion; sob condições eficazes para promover a troca de ânions X^3 por ligantes aniônicos X^2 , tal que o composto catalisador de metátese de olefinas C-H ativado contém uma estrutura de anel ligante quelante $M-Q^*-L^1$ possuindo um tamanho de anel de 5,
15 6 ou 7 átomos de carbono e um ligante aniônico X^3 .

22. Método, de acordo com a reivindicação 21, **CHARACTERIZADO** pelo fato de que M^2 é selecionado de hidrogênio, amônio, prata, lítio, sódio, potássio, rubídio, cézio, magnésio, cálcio, estrôncio, bário, ferro, zinco, ou tálio, e X^3 é selecionado de halogênio, alquila, arila, carboxilato, alcóxi, arilóxi, sulfonato, fosfato ou nitrato.

20 23. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 15 a 21, **CHARACTERIZADO** pelo fato de que o composto catalisador é um composto conforme definido em qualquer uma das reivindicações de 1 a 14.

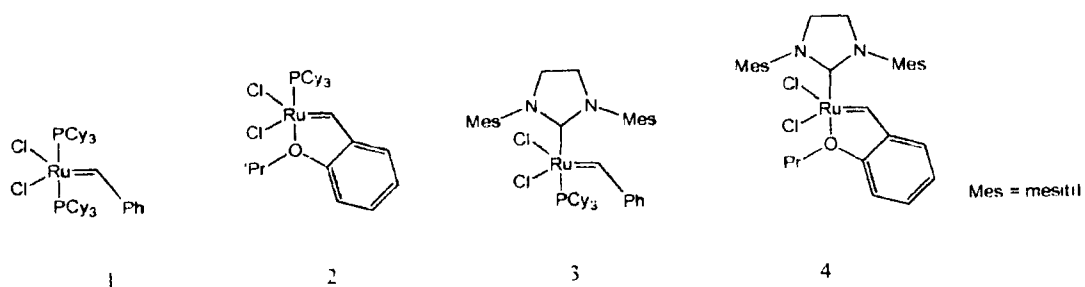


Figura 1. Catalisadores de Grubbs típicos

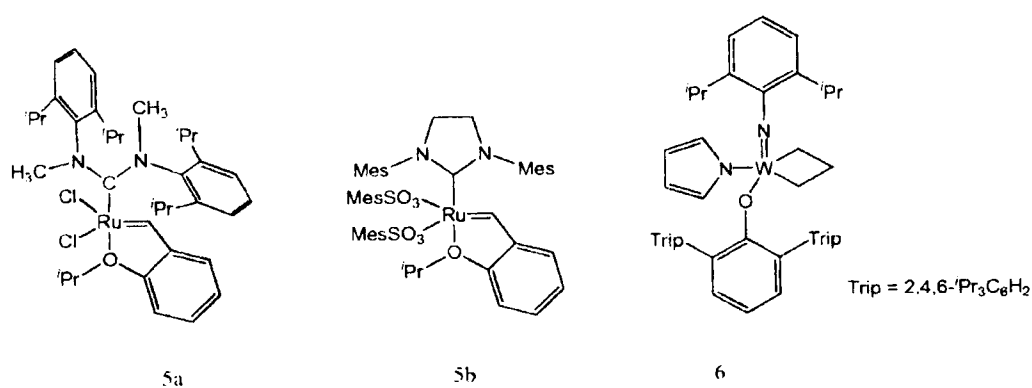


Figura 2. Catalisadores de metátese de olefinas recentemente reportados

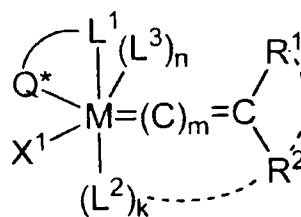


Figura 3. Estrutura geral do catalisador de metátese de olefinas Z-seletivo

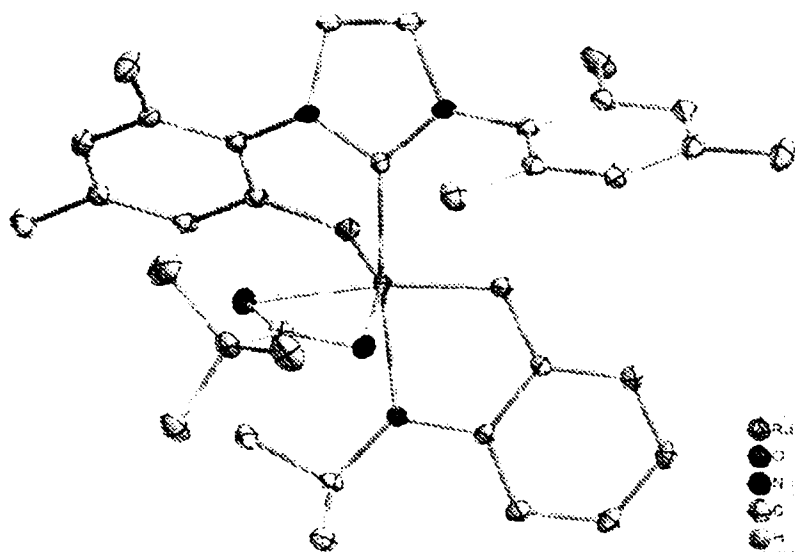


Figura 4. Estrutura cristalina por raios-X do complexo 7a

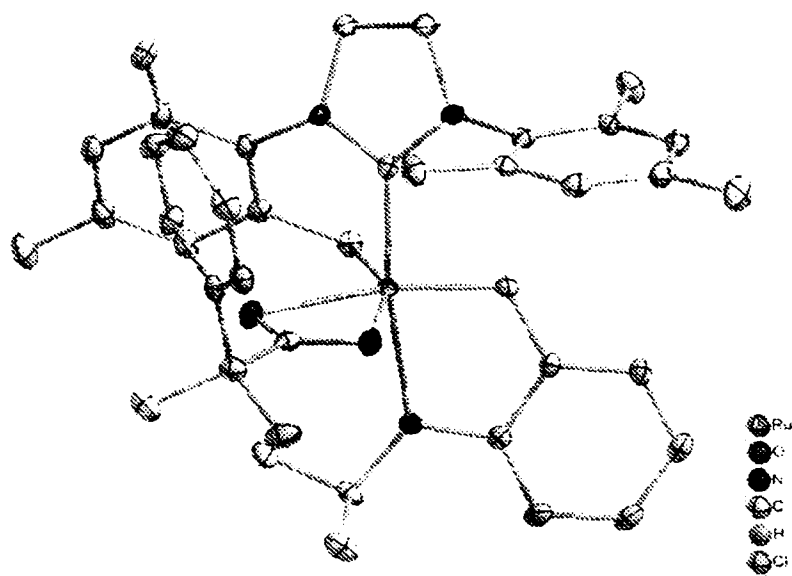


Figura 5. Estrutura cristalina por raios-X do complexo 7b

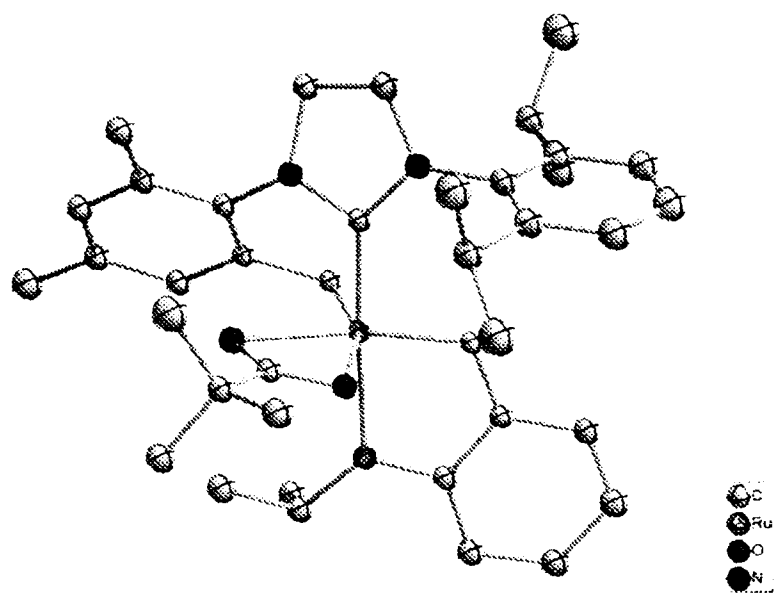


Figura 6. Estrutura cristalina por raios-X do complexo 11

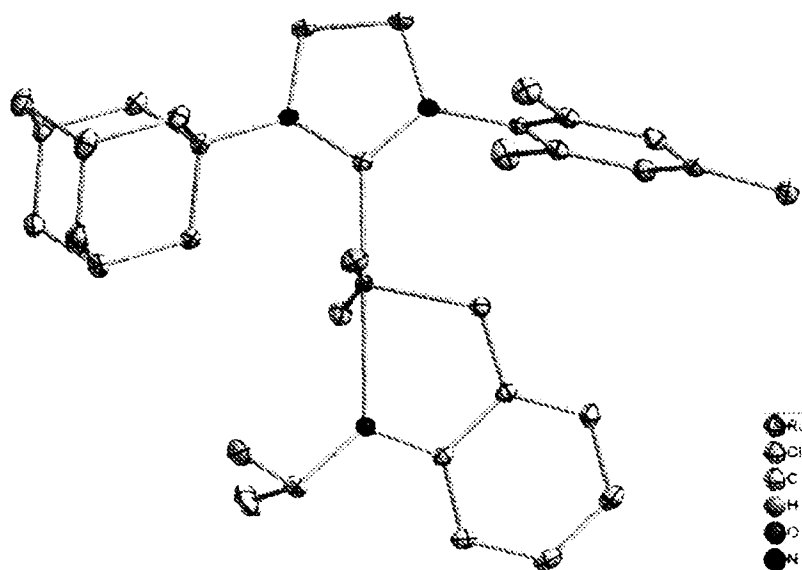


Figura 7. Estrutura cristalina por raios-X do complexo 18a

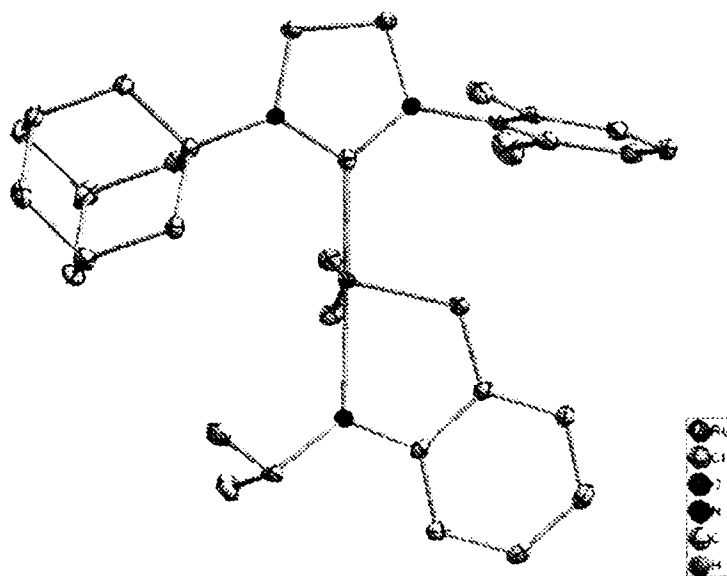


Figura 8. Estrutura cristalina por raios-X do complexo 18b

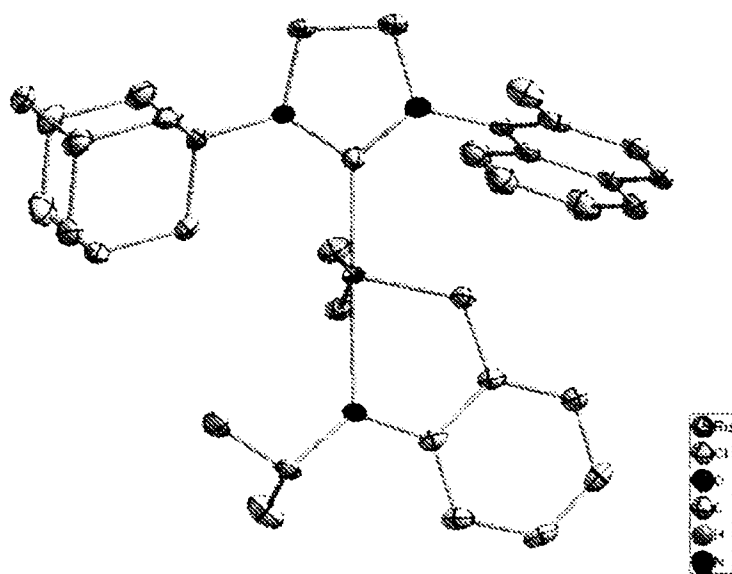


Figura 9. Estrutura cristalina por raios-X do complexo 18C

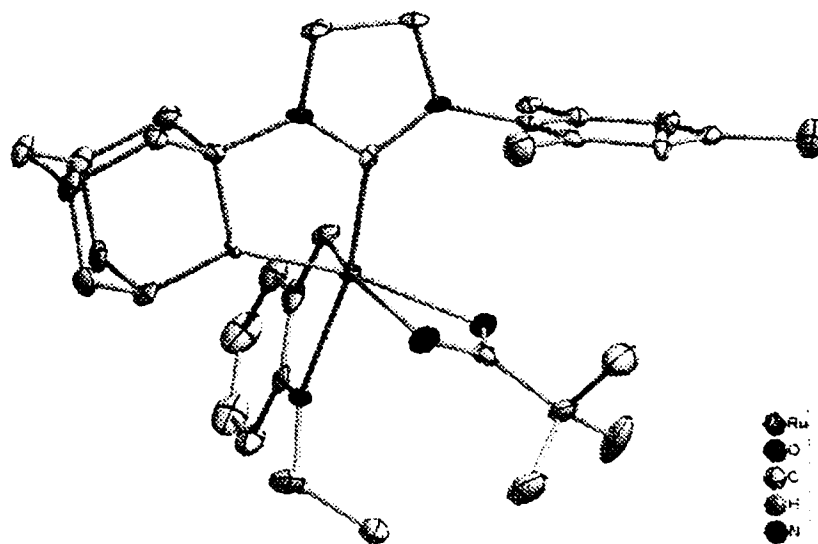


Figura 10. Estrutura cristalina por raios-X do complexo 19a

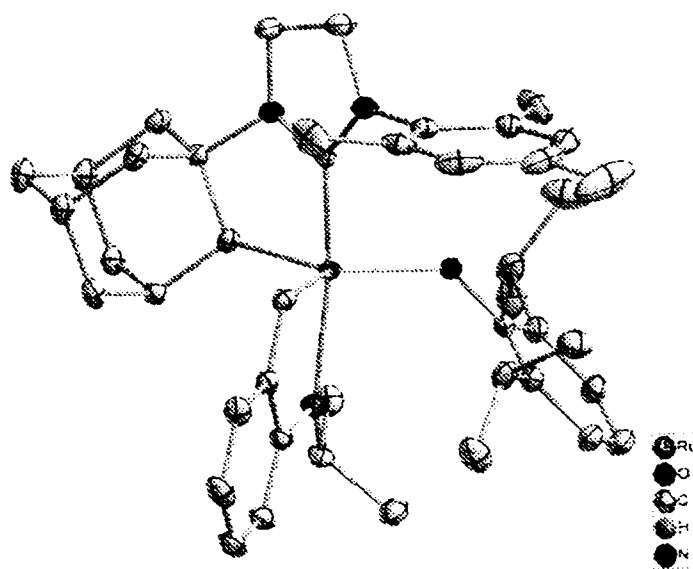


Figura 11. Estrutura cristalina por raios-X do complexo 21a

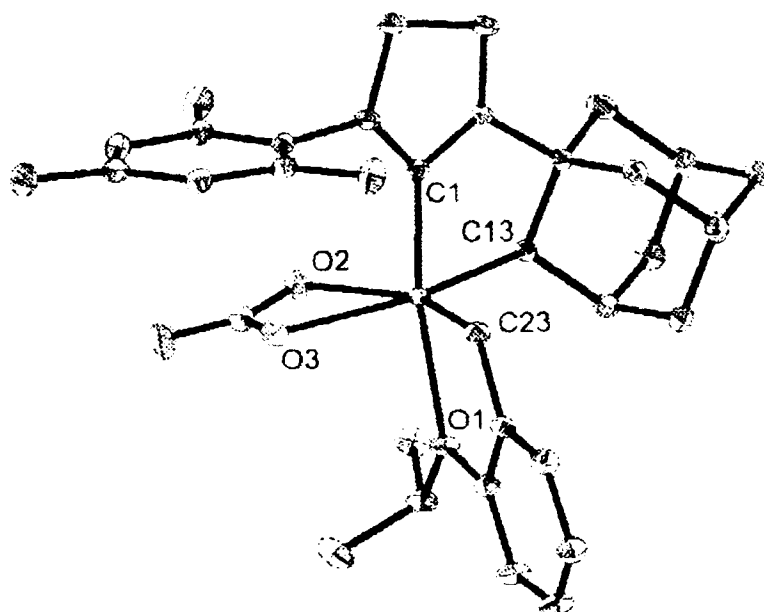


Figura 12. Estrutura cristalina por raios-X do complexo 22e

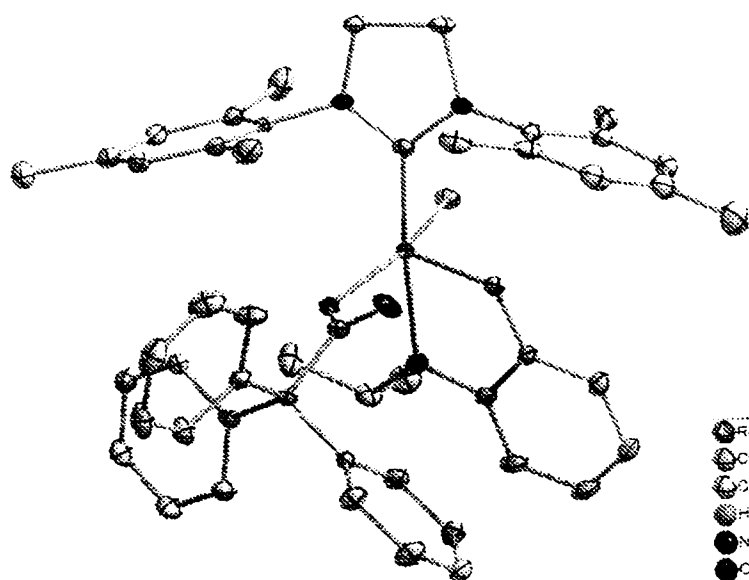


Figura 13. Estrutura cristalina por raios-X do complexo 24d