

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **238806**

(13) **B1**

(51) Int.Cl.

C07F 15/00 (2006.01)

B01J 31/22 (2006.01)

(21) Numer zgłoszenia: **414234**

(22) Data zgłoszenia: **30.09.2015**

(54) **Kompleks rutenu i sposób jego wytwarzania, związek pośredni stosowany
w tym sposobie oraz zastosowanie kompleksu rutenu i związku pośredniego
w metatezie olefin**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

10.04.2017 BUP 08/17

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

04.10.2021 WUP 27/21

(73) Uprawniony z patentu:

**APEIRON SYNTHESIS SPÓŁKA AKCYJNA,
Wrocław, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**KRZYSZTOF SKOWERSKI,
Jabłonowo Pomorskie, PL
RAFAŁ GAWIN, Warszawa, PL**

(74) Pełnomocnik:

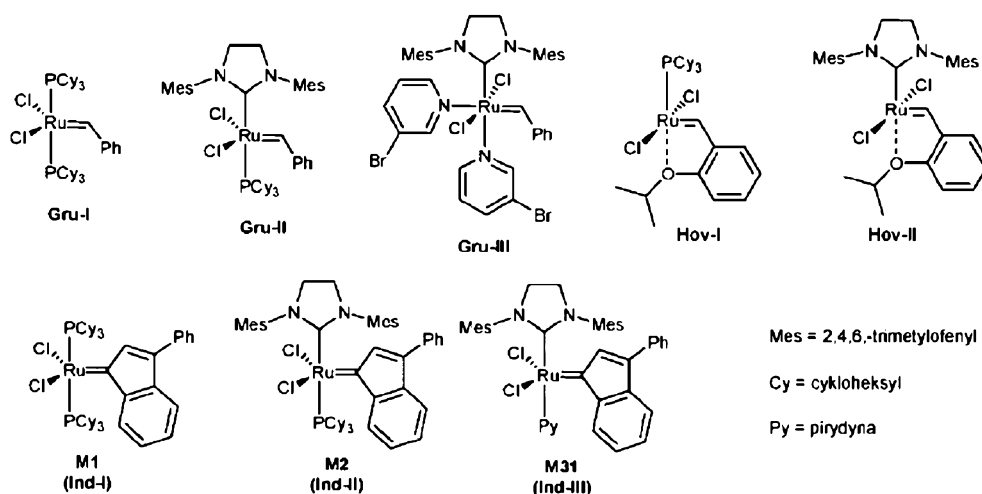
rzecz. pat. Joanna Dargiewicz

PL 238806 B1

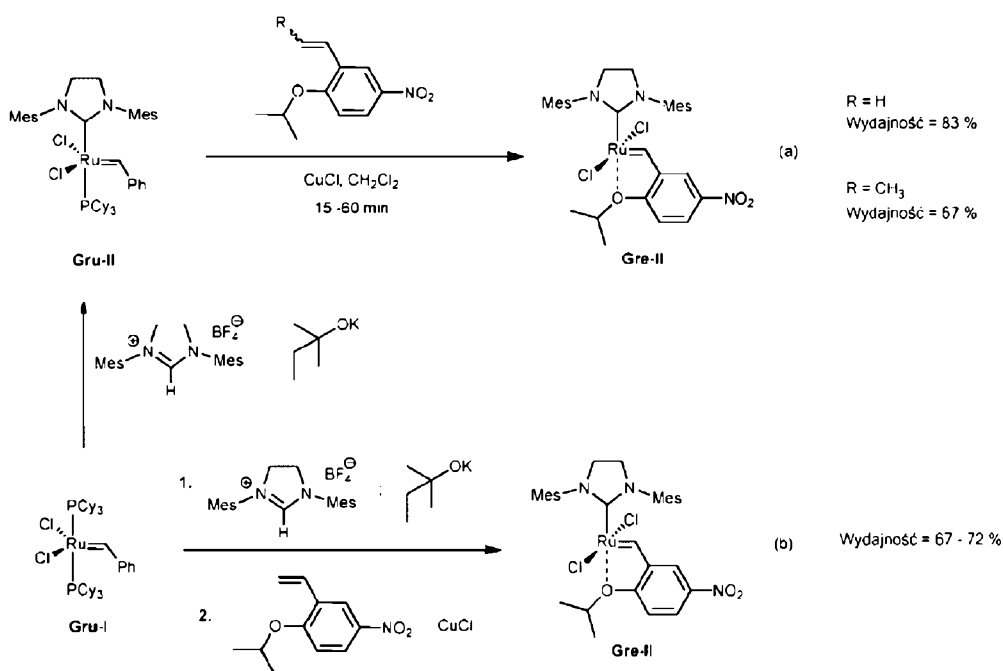
Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest kompleks rutenu i sposób jego wytwarzania, związek pośredni stosowany w tym sposobie oraz zastosowanie kompleksu rutenu i związku pośredniego w metatezie olefin jako prekatalizatorów i/lub katalizatorów. Wynalazek ten znajduje zastosowanie w szeroko rozumianej syntezie organicznej wykorzystującej reakcje krzyżowej metatezy olefin (CM), metatetycznego zamknięcia pierścienia (RCM), metatetycznego zamknięcia pierścienia alkeninów (RCEYM), w reakcji metatetycznego diastereo selektywnego przegrupowania pierścienia (DRRM), polimeryzacji olefin w reakcjach z otwarciem pierścienia (ROMP) oraz polimeryzacji dienów (ADMET).

W zastosowaniach metatezy olefin w syntezie organicznej osiągnięto w ostatnich latach olbrzymie postępy [R. H. Grubbs (Edytor), A. G. Wenzel (Edytor), D. J. O'Leary (Edytor), E. Khosravi (Edytor), *Handbook of Olefin Metathesis*, 2 edycja, 3 tomy **2015**, John Wiley & Sons, Inc., **1608** stron].

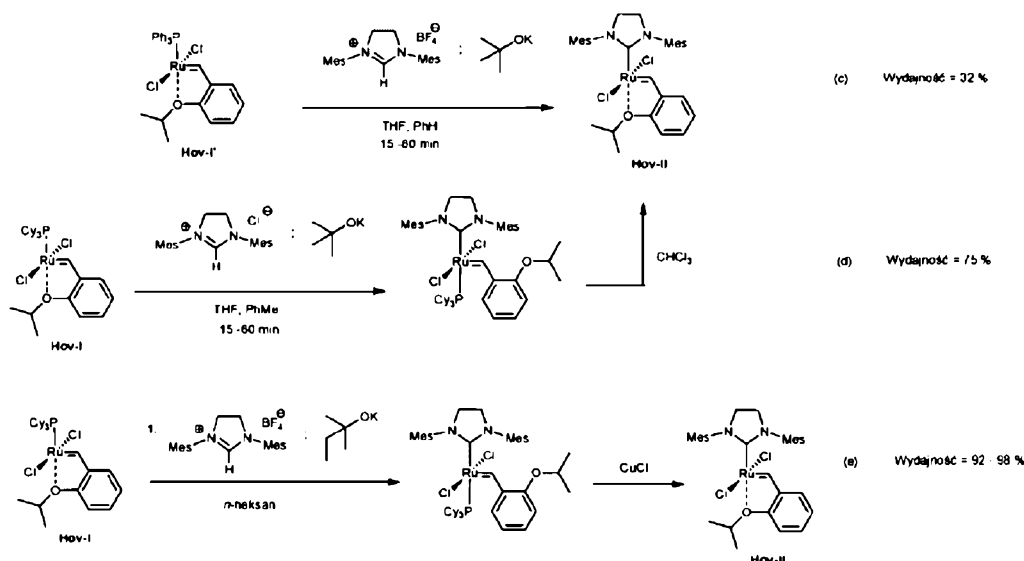


W stanie techniki znanych jest kilkadziesiąt handlowo dostępnych karbenowych kompleksów rutenu działających jako prekatalizatory i/lub katalizatory, które charakteryzują się zarówno wysoką aktywnością w różnego rodzaju reakcjach metatezy, jak i szeroką tolerancją grup funkcyjnych. Powyższa kombinacja właściwości warunkuje przydatność tego rodzaju prekatalizatorów i/lub katalizatorów w syntezie organicznej. Do najbardziej rozpowszechnionych w literaturze kompleksów rutenu w reakcjach metatezy olefin zaliczane są kompleksy rutenu typu Grubbsa (**Gru-I**, **Gru-II** oraz **Gru-III**), kompleksy Hoveydy (**Hov-I** oraz **Hov-II**) oraz kompleksy indenylideneowe (**Ind-I**, **Ind-II** oraz **Ind-III**), 1, 2 i 3 generacji [Grubbs i in. *Chem. Rev.* **2010**, 110, 1746–1787; Nolan i in. *Chem. Commun.* **2014**, 50, 10355–10375]. W pozostałych przypadkach większość struktur katalizatorów metatezy olefin wywodzi się z tych wyżej wymienionych kompleksów rutenu.



W stanie techniki znanych jest kilka sposobów otrzymywania prekatalizatorów drugiej generacji typu Hoveydy [K. Grela, i in., *Organometallics*, **2007**, 26, 1096–1099]. Polegają one na kontaktowaniu ze sobą kompleksów Grubbsa drugiej generacji (**Gru-II**) z 1-izopropoksy-5-nitrostyrenem lub 1-izopropoksy-4-nitro-2-propenylobenzenem w obecności soli miedzi (I), ścieżka (a). Innym sposobem otrzymywania kompleksów drugiej generacji typu Hoveydy jest procedura trzyetapowa, w jednym naczyniu reakcyjnym (ang. *one-pot*), ścieżka (b). Polega ona na generowaniu N-heterocyklicznego liganda karbenowego (ang. N-heterocyclic carbene; NHC) *in situ*, oraz kontaktowaniu go z kompleksem **Gru-I** i następnie dodaniu 1-izopropoksy-5-nitrostyrenu w obecności chlorku miedzi (I). Niestety zastosowanie pochodnych styrenu w syntezie na dużą skalę jest niepożądane. Związki takie otrzymuje się z wykorzystaniem kłopotliwych reakcji Wittiga lub sprzęgania Stille'a. Znacznie bardziej pożądane w skali przemysłowej jest zastosowanie pochodnych propenylowych takich jak 1-izopropoksy-4-nitro-2-propenylobenzen. Pochodne propenyłowe otrzymuje się w sekwencji reakcji: alkirowanie odpowiedniej pochodnej fenolu z wykorzystaniem halogenku allilowego, przegrupowanie [3,3] Claisena i izomeryzacja wiązania C=C).

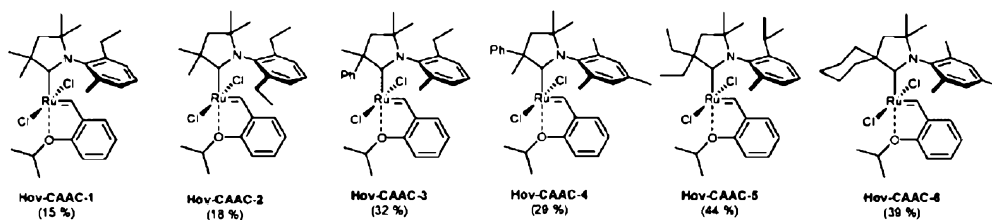
Alternatywne drogi syntezy kompleksów Hoveydy drugiej generacji (**Hov-II**) polegają na kontaktowaniu kompleksów Hoveydy pierwszej generacji (**Hov-I**) z karbenami NHC, wygenerowanymi *in situ*, bądź też dostarczonymi do środowiska reakcji inną drogą, ścieżki (c), (d) i (e). Metody te są komplementarne wobec wcześniej zaprezentowanych, ale nie są pozbawione istotnych wad przemysłowych.



Najistotniejszą z nich jest synteza katalizatora Hoveydy pierwszej generacji (**Hov-I**), która wymaga zastosowania związku diazowego [A. H. Hoveyda i inni, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 791–799]. Alternatywnie, **Hov-I** można otrzymać w reakcji katalizatora pierwszej generacji zawierającego dwa ligandy fosfinowe (np. **Gru-I** lub **Ind-I**) z 2-izopropoksystyrenem, którego synteza, jak wspomniano powyżej, jest uciążliwa. Co istotne katalizatory pierwszej generacji zawierające dwa ligandy fosfinowe nie reagują z łatwym do otrzymania 2-izopropoksypropenylobenzenem i jego podstawionymi w pierścieniu aromatycznym pochodnymi.

Z punktu widzenia praktycznego zastosowania reakcji metatezy olefin, szczególnie w skali przemysłowej najistotniejszymi parametrami są ilość cykli katalitycznych, tzw. TON (ang. *turn over number*) oraz selektywność reakcji. Jednym z typów reakcji metatezy olefin o ogromnym potencjale przemysłowym jest metateza krzyżowa z etylenem (tzw. etenoliza), w szczególności zaś jest to etenoliza pochodnych nienasyconych kwasów tłuszczowych.

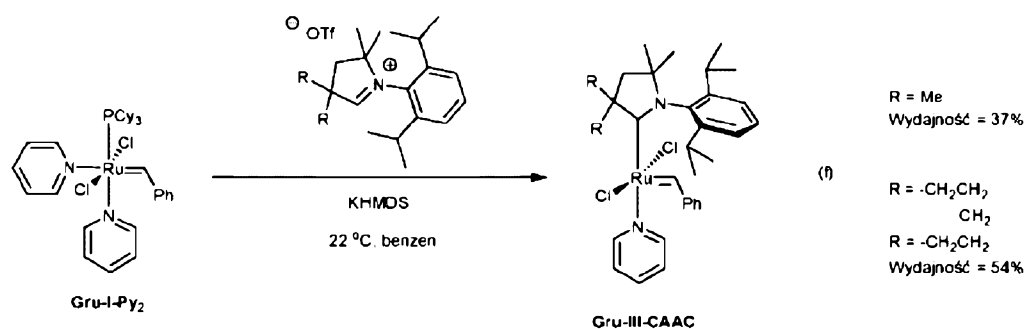
Katalizatory pierwszej generacji wykazują stosunkowo dobrą selektywność w reakcji etenolizy ale niezadawalającą efektywność (niska liczba TON). Z kolei katalizatory drugiej generacji zawierające ligandy NHC wykazują dobrą efektywność (duża liczba TON) ale niską selektywność. Najlepsze wyniki reakcji etenolizy uzyskuje się stosując kompleksy zawierające ligandy CAAC (cykliczne alkilowo aminowe karbeny – ang. *Cyclic Alkyl Amino Carbene*) i ligand benzylidenowy typu Hoveydy (**Hov-CAAC**).



Znana w stanie techniki metoda syntezy kompleksów **Hov-CAAC** polega na kontaktowaniu liganda CAAC (w czystej postaci lub wygenerowanego *in situ*) z kompleksem **Hov-I**, synteza zbliżona do ścieżek (c), (d) i (e). Metoda ta jest niekorzystna nie tylko ze względu na uciążliwą syntezę kompleksu **Hov-I** [A. H. Hoveyda i inni, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 791–799], ale także ze względu na niskie wydajności oraz stosowanie komory rękawicowej [US2014309433A1; G. Bertrand, oraz R. H. Grubbs i inni, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 54, 1919–1923]. Wadą tego podejścia syntetycznego jest utrudniona modyfikacja liganda benzylidenowego, który może wpływać na aktywność i efektywność docelowego kompleksu rutenu. Otrzymanie kompleksów Hoveydy drugiej generacji z ligandem CAAC i zmodyfikowanym ligandem benzylidenowym według metody ze stanu techniki, wymagałoby każdorazowo syntezy odpowiednio zmodyfikowanego 2-izopropoksystyrenu, a następnie odpowiedniego kompleksu Hoveydy pierwszej generacji.

W stanie techniki, znany jest także problem otrzymywania prekatalizatorów zawierających ligand typu CAAC oraz zmodyfikowany ligand benzylidenowy. Przedmiotem francuskiego patentu [FR2947189B1] jest uciążliwy sposób wymiany nieaktywowanego liganda benzylidenowego ($=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$) w prekatalizatorze typu **Hov-CAAC**, który w tym celu kontaktowano z równoważnikami molowymi 1-izopropoksy-5-dietylamino-2-propenylobenzenu w obecności gazowego etylenu, który pełnił funkcję aktywatora reakcji.

Znana jest także w stanie techniki reakcja karbenu CAAC z kompleksem Grubbsa zawierającym tricykloheksylofosfinę oraz dwa ligandy pirydynowe **Gru-I-Py₂**, ścieżka (f). Reakcja taka prowadzi do podstawienia liganda fosfinowego przez karben CAAC i utworzenia odpowiedniego kompleksu trzeciej generacji **Gru-III-CAAC**, który niespodziewanie wykazywał niskie aktywności w standardowej reakcji RCM zamykania w pierścieniu dienu [G. Bertrand oraz R. H. Grubbs i inni, *Angew. Chem.*, **2007**, 119, 7400–7403].



Opisana powyżej, najbardziej korzystna metoda syntezy kompleksów Hoveydy drugiej generacji zawierających ligandy NHC, w której prekursorem rutenowym jest kompleks pierwszej generacji z dwoma ligandami fosfinowymi, nigdy nie została wykorzystana do syntezy kompleksów **typu Hov-CAAC**.

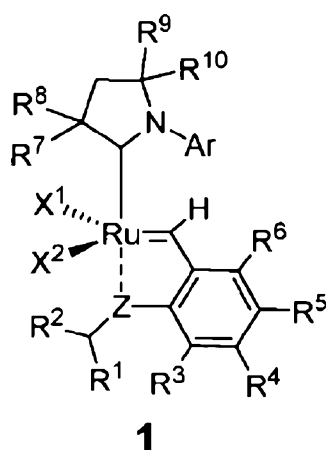
Synteza kompleksów typu **Hov-CAAC** z kompleksów pierwszej generacji zawierających dwa ligandy fosfinowe byłaby korzystna szczególnie z punktu widzenia produkcji wielkoskalowej. Dodatkowo szczególnie korzystne byłoby gdyby ta trzyetapowa synteza, możliwa była do przeprowadzenia w jednym naczyniu reakcyjnym (ang. *one-pot*).

W czasie badań laboratoryjnych nad kompleksami rutenu, nieoczekiwanie zaobserwowano, że ligandy typu CAAC reagują z kompleksami pierwszej generacji zawierającymi dwa ligandy fosfinowe, powodując wymianę obu fosfin z wytworzeniem kompleksu, który zawiera dwa ligandy CAAC. Przy zastosowaniu od 1,25 do 2 równoważników molowych liganda CAAC przy pomocy analizy TLC można zaobserwować powstawanie jedynie niewielkich ilości kompleksu zawierającego jeden ligand CAAC oraz jeden ligand fosfinowy. Nieoczekiwanie stwierdzono, że w obecności związku mogącego tworzyć kompleksy z karbenami (np. CuCl lub innego zmiatacza fosfiny i/lub liganda NHC) kompleksy zawierające dwa ligandy CAAC ulegają reakcji z odpowiednimi pochodnymi propenylobenzenu dając kompleksy typu **Hov-CAAC**. Dodatkowo zauważono, że reakcję można przeprowadzić bez izolowania kompleksu zawierającego dwa ligandy CAAC tj. kompleks typu **Hov-CAAC** można w łatwy sposób otrzymać z zastosowaniem wieloetapowej procedury typu *one-pot*, wychodząc z kompleksu pierwszej generacji zawierającego dwa ligandy fosfinowe. Metoda według wynalazku pozwala uniknąć kłopotliwej syntezy kompleksu **Hov-I** oraz pozwala na prostą modyfikację liganda benzylidenowego. Właściwości katalityczne otrzymanych kompleksów mogą być modulowane ze sprawą doboru odpowiedniego liganda CAAC, liganda benzylidenowego lub ligandów anionowych.

Przedmiotem zgłoszenia patentowego jest ogólna i ekonomicznie korzystna metoda syntezy kompleksów typu **Hov-CAAC**, w której prekursorem rutenowym jest dowolny kompleks pierwszej generacji zawierający dwa ligandy fosfinowe np. **Gru-I**, **Ind-1**, lub Umicore **M10TM**.

Wynalazek zostanie bliżej przedstawiony w korzystnym przykładzie wykonania oraz w przykładach wykonania wynalazku, z odniesieniem do załączonych rysunków, na których: Fig. 1 przedstawia zestawienie prekatalizatorów i katalizatorów metatezy olefin dostępnych na rynku oraz nowych prekatalizatorów i katalizatorów według niniejszego wynalazku.

A zatem, przedmiotem niniejszego wynalazku jest sposób wytwarzania związku o wzorze **1**,



w którym:

X¹ i X² oznaczają ligand anionowy wybrany niezależnie z grupy obejmującej atomy fluorowca;

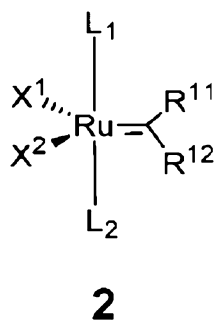
Z oznacza atom O;

Ar oznacza aryl C₆-C₂₀, który jest podstawiony atomami wodoru lub przez co najmniej jeden alkil C₁-C₁₂, alkoksyl C₁-C₁₂, lub atom fluorowca;

R¹ i R² oznaczają niezależnie atom wodoru, alkil C₁-C₂₅, alkoksyl C₁-C₂₅, alkenyl C₂-C₂₅, aryl C₆-C₂₀, aryloksyl C₆-C₂₄, grupę -COOR^m, -CONR^m₂, -COR^m, -CON(OR^m)(R^m) przy czym R^m oznacza alkil C₁-C₁₂, cykloalkil C₃-C₁₂, alkenyl C₂-C₁₂, aryl C₆-C₂₀, które są ewentualnie podstawione przez co najmniej jeden alkil C₁-C₁₂, alkoksyl C₁-C₁₂, aryloksyl C₆-C₂₄, lub atom fluorowca, lub R¹ i R² mogą być ze sobą połączone z wytworzeniem układu cyklicznego C₄-C₁₀ lub policyklicznego C₅-C₁₂;

R³, R⁴, R⁵, R⁶ oznaczają niezależnie atom wodoru, alkil C₁-C₂₅, alkoksyl C₁-C₂₅, lub alkenyl C₂-C₂₅, -OR^a, -SO₂R^a, -NO₂, -COOR^a, -CONR^a₂, -NR^aC(O)R^a, -COR^a, w których to grupach R^a oznacza alkil C₁-C₅, aryl C₆-C₂₄, aralkil C₇-C₂₄, przy czym podstawniki R³, R⁴, R⁵, R⁶ mogą być ze sobą połączone z wytworzeniem układu cyklicznego C₄-C₁₀ lub policyklicznego C₅-C₁₂;

R⁷, R⁸, R⁹, i R¹⁰ oznaczają niezależnie atom wodoru, alkil C₁-C₂₅, cykloalkil C₃-C₁₂, aryl C₆-C₂₀, aralkil C₇-C₂₄, które są ewentualnie podstawione przez co najmniej jeden alkil C₁-C₁₂, alkoksyl C₁-C₁₂, aryloksyl C₆-C₂₄, lub atom fluorowca, przy czym R⁷ może być połączony z R⁸, tworząc układ cykliczny; charakteryzujący się tym, że alkilidenny kompleks rutenu o wzorze **2**,



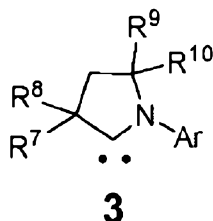
w którym:

L¹, L² oznaczają ligand obojętny P(R^b)₃, w którym każdy podstawnik R^b oznacza niezależnie alkil C₁-C₁₂, cykloalkil C₃-C₁₂, aryl C₆-C₂₀, aralkil C₇-C₂₄, przy czym dwa podstawniki R^b mogą łączyć się ze sobą tworząc pierścień cykloalkilowy zawierający w pierścieniu atom fosforu;

X¹, X² oznaczają ligand anionowy wybrany niezależnie z grupy obejmującej aniony halogenkowe,

R¹¹, R¹² oznaczają niezależnie atom wodoru, atom fluorowca, alkil C₁-C₂₅, cykloalkil C₃-C₇, alkenyl C₂-C₂₅, cykloalkenyl C₃-C₂₅, alkinyl C₂-C₂₅, cykloalkinyl C₃-C₂₅, alkoksyl C₁-C₂₅, aryloksyl C₆-C₂₄, aralkil C₇-C₂₄;

przy czym podstawniki R^{11} i R^{12} mogą być połączone ze sobą tworząc pierścień wybrany z grupy obejmującej cykloalkil C_3-C_7 , cykloalkenyl C_3-C_{25} , cykloalkinyl C_3-C_{25} , aryl C_6-C_{24} , który może być podstawiony niezależnie jednym i/lub więcej podstawnikami wybranymi z grupy obejmującej atom wodoru, atom fluorowca, alkil C_1-C_{25} , alken C_2-C_{25} , cykloalkil C_3-C_7 , alkenyl C_2-C_{25} , cykloalkenyl C_3-C_{25} , alkiny C_2-C_{25} , cykloalkinyl C_3-C_{25} , alkoksyl C_1-C_{25} , aryloksyl C_6-C_{24} , aryl C_6-C_{24} , aralkil C_7-C_{24} , poddaje się reakcji z karbenem o wzorze **3**,

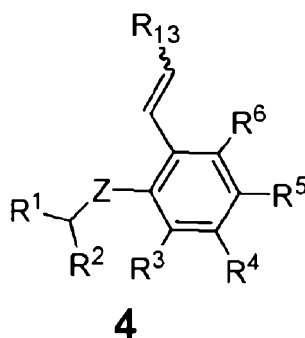


w którym:

Ar oznacza aryl C_6-C_{20} , który jest podstawiony atomami wodoru lub przez co najmniej jeden alkil C_1-C_{12} , alkoksyl C_1-C_{12} , aryloksyl C_6-C_{24} , lub atom fluorowca;

R^7 , R^8 , R^9 , i R^{10} oznaczają niezależnie atom wodoru lub alkil C_1-C_{25} , cykloalkil C_3-C_{12} , alkenyl C_2-C_{12} , aryl C_6-C_{20} , aralkil C_7-C_{24} , które są ewentualnie podstawione przez co najmniej jeden alkil C_1-C_{12} , alkoksyl C_1-C_{12} , aryloksyl C_6-C_{24} , lub atom fluorowca, przy czym R^7 może być połączony z R^8 , tworząc układ cykliczny;

powstałą w ten sposób mieszaninę reakcyjną kontaktuje się następnie ze związkiem o wzorze **4**,



w którym:

Z oznacza atom O;

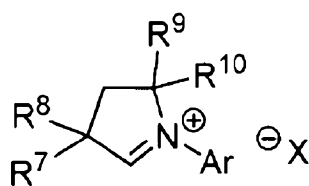
R^1 i R^2 , oznaczają niezależnie atom wodoru, alkil C_1-C_{25} , alkoksyl C_1-C_{25} , alkenyl C_2-C_{25} , aryl C_6-C_{20} , aryloksyl C_6-C_{24} , grupę $-COOR^a$, $-CONR^a_2$, $-CHO$, $-COR^a$, $-CON(OR^a)(R^a)$, w których R^a oznacza alkil C_1-C_{12} , cykloalkil C_3-C_{12} , alkenyl C_2-C_{12} , aryl C_6-C_{20} , które są ewentualnie podstawione przez co najmniej jeden alkil C_1-C_{12} , alkoksyl C_1-C_{12} , aryloksyl C_6-C_{24} , lub atom fluorowca, lub R^1 i R^2 mogą być ze sobą połączone z wytworzeniem układu cyklicznego C_4-C_{10} lub policyklicznego C_5-C_{12} ;

R^3 , R^4 , R^5 , R^6 oznaczają niezależnie atom wodoru, alkil C_1-C_{25} , alkoksyl C_1-C_{25} , lub alkenyl C_2-C_{25} , grupę $(-OR^a)$, $-SO_2R^a$, $-NO_2$, $-COOR^a$, $-CONR^a_2$, $-NR^aC(O)R^a$, $-COR^a$, w których to grupach R^a oznacza alkil C_1-C_5 , aryl C_6-C_{24} , aralkil C_7-C_{24} , przy czym podstawniki R^3 , R^4 , R^5 , R^6 mogą być ze sobą połączone z wytworzeniem układu cyklicznego C_4-C_{10} lub policyklicznego C_5-C_{12} ;

R^{13} oznacza atom wodoru, alkil C_1-C_{25} , alkoksyl C_1-C_{25} , alkenyl C_2-C_{25} , aryl C_6-C_{20} , aryloksyl C_6-C_{24} ;

w obecności chlorku miedzi (I) z wytworzeniem związku o wzorze **1**.

Korzystnie, karbeny o wzorze **3** dostarcza się do środowiska reakcji przez ich generowanie *in situ* z odpowiednich prekursorów karbenów, soli CAAC o wzorze **3a**,

**3a**

w którym:

Ar oznacza aryl C₆-C₂₀, który jest podstawiony atomami wodoru lub przez co najmniej jeden alkil C₁-C₁₂, alkoksyl C₁-C₁₂, aryloksyl C₆-C₂₄, lub atom fluorowca;

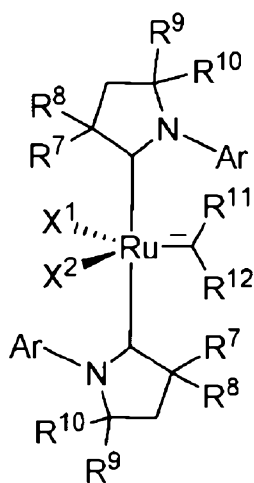
R⁷, R⁸, R⁹ i R¹⁰ oznaczają niezależnie atom wodoru lub alkil C₁-C₂₅, cykloalkil C₃-C₁₂, alkenyl C₂-C₁₂, aryl C₆-C₂₀, aralkil C₇-C₂₄, które są ewentualnie podstawione przez co najmniej jeden alkil C₁-C₁₂, alkoksyl C₁-C₁₂, aryloksyl C₆-C₂₄, lub atom fluorowca, przy czym R⁷ może być połączony z R⁸, tworząc układ cykliczny;

X⁻ oznacza anion halogenkowy, lub BF₄⁻, PF₆⁻, ClO₄⁻, CF₃SO₂O⁻;

w którym to generowaniu kontaktuje się związek o wzorze **3a** z odpowiednią zasadą wybraną spośród *N,N'*-bis(trimetylosililo)amidku potasu, *N,N'*-bis(trimetylosililo)amidku litu, *N,N'*-bis(trimetylosililo)amidku sodu, *tert*-amylanu potasu, *tert*-butanolanu potasu, wodoru sodu.

Korzystnie, karbeny o wzorze **3** dostarcza się do środowiska reakcji przez ich generowanie *in situ* z odpowiednich prekursorów karbenów o wzorze **3a**, które kontaktuje się z zasadą będącą *N,N'*-bis(trimetylosililo)amidkiem metalu alkalicznego.

Korzystnie, alkilidenowy kompleks rutenu o wzorze **2** poddaje się reakcji z karbenem o wzorze **3** z wytworzeniem związku przejściowego o wzorze **5**,

**5**

w którym:

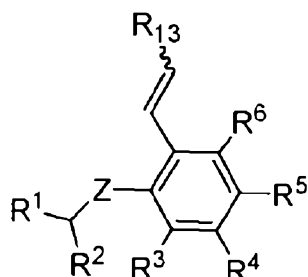
X¹ i X² oznaczają ligand anionowy wybrany niezależnie z grupy obejmującej atomy fluorowca,

Ar oznacza aryl C₆-C₂₀, który jest podstawiony atomami wodoru lub przez co najmniej jeden alkil C₁-C₁₂, alkoksyl C₁-C₁₂, aryloksyl C₆-C₂₄, lub atom fluorowca;

R⁷, R⁸, R⁹, i R¹⁰ oznaczają niezależnie atom wodoru lub alkil C₁-C₂₅, cykloalkil C₃-C₁₂, aryl C₆-C₂₀, aralkil C₇-C₂₄, które są ewentualnie podstawione przez co najmniej jeden alkil C₁-C₁₂, alkoksyl C₁-C₁₂, aryloksyl C₆-C₂₄, lub atom fluorowca, R⁷ może być połączony z R⁸, tworząc układ cykliczny;

R¹¹, R¹² oznaczają niezależnie atom wodoru, atom fluorowca, alkil C₁-C₂₅, cykloalkil C₃-C₇, alkenyl C₂-C₂₅, cykloalkenyl C₃-C₂₅, alkinył C₂-C₂₅, cykloalkinył C₃-C₂₅, alkoksyl C₁-C₂₅, aryloksyl C₆-C₂₄, aryl C₆-C₂₄, aralkil C₇-C₂₄;

przy czym podstawniki R^{11} i R^{12} mogą być połączone ze sobą tworząc pierścień wybrany z grupy obejmującej cykloalkil C_3-C_7 , cykloalkenyl C_3-C_{25} , cykloalkinyl C_3-C_{25} , aryl C_6-C_{24} , który może być podstawiony niezależnie jednym i/lub więcej podstawnikami wybranymi z grupy obejmującej atom wodoru, atom fluorowca, alkil C_1-C_{25} , alken C_2-C_{25} , cykloalkil C_3-C_7 , alkenyl C_2-C_{25} , cykloalkenyl C_3-C_{25} , alkinyl C_2-C_{25} , cykloalkinyl C_3-C_{25} , alkoksyl C_1-C_{25} , aryloksyl C_6-C_{24} , aryl C_6-C_{24} , aralkil C_7-C_{24} ; który następnie kontaktuje się ze związkiem o wzorze **4**,

**4**

w którym:

Z oznacza atom O,

R^1 i R^2 , oznaczają niezależnie atom wodoru, alkil C_1-C_{25} , alkoksyl C_1-C_{25} , alkenyl C_2-C_{25} , aryl C_6-C_{20} , aryloksyl C_6-C_{24} , grupę $-COOR^m$, $-CONR^m_2$, $-CHO$, $-COR^m$, $-CON(OR^m)(R^m)$, w których R^m oznacza alkil C_1-C_{12} , cykloalkil C_3-C_{12} , alkenyl C_2-C_{12} , aryl C_6-C_{20} , które są ewentualnie podstawione przez co najmniej jeden alkil C_1-C_{12} , alkoksyl C_1-C_{12} , aryloksyl C_6-C_{24} , lub atom fluorowca, lub R^1 i R^2 mogą być ze sobą połączone z wytworzeniem układu cyklicznego C_4-C_{10} lub policyklicznego C_5-C_{12} ;

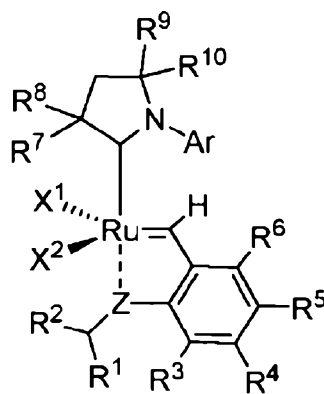
R^3 , R^4 , R^5 , R^6 oznaczają niezależnie atom wodoru, alkil C_1-C_{25} , alkoksyl C_1-C_{25} , lub alkenyl C_2-C_{25} , $-OR^a$, $-SO_2R^a$, $-NO_2$, $-COOR^a$, $-CONR^a_2$, $-NR^aC(O)R^a$, $-COR^a$, w których to grupach R^a oznacza alkil C_1-C_5 , aryl C_6-C_{24} , aralkil C_7-C_{24} , przy czym podstawniki R^3 , R^4 , R^5 , R^6 mogą być ze sobą połączone z wytworzeniem układu cyklicznego C_4-C_{10} lub policyklicznego C_5-C_{12} ;

R^{13} oznacza atom wodoru, alkil C_1-C_{25} , alkoksyl C_1-C_{25} , alkenyl C_2-C_{25} , aryl C_6-C_{20} , aryloksyl C_6-C_{24} , lub atom fluorowca;

w obecności zmiatacza liganda fosfinowego PR^b_3 i/lub liganda CAAC, którym jest chlorek miedzi (I) z wytworzeniem związku o wzorze **1**.

Korzystnie, wszystkie etapy reakcji przeprowadza się w rozpuszczalniku polarnym i/lub niepolarnym, korzystnie w węglowodorach alifatycznych lub aromatycznych, w czasie od 1 minuty do 24 godzin.

Przedmiotem wynalazku jest także związek o wzorze **1**,

**1**

w którym:

X^1 i X^2 oznaczają ligand anionowy wybrany niezależnie z grupy obejmującej atomy fluorowca;

Z oznacza atom O;

Ar oznacza aryl C₆-C₂₀, który jest podstawiony atomami wodoru lub ewentualnie jest podstawiony przez co najmniej jeden alkil C₁-C₁₂, alkoksyl C₁-C₁₂, aryloksyl C₆-C₂₄ lub atom fluorowca;

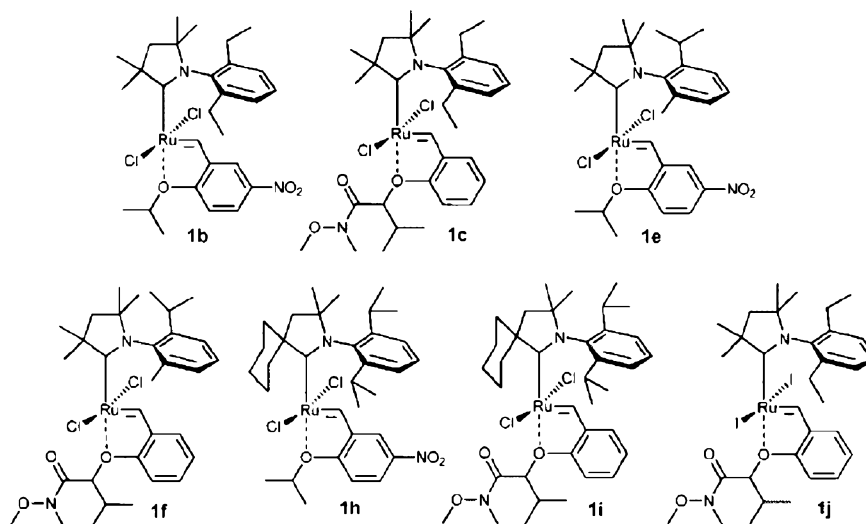
R¹ i R² oznaczają niezależnie atom wodoru, alkil C₁-C₂₅, alkoksyl C₁-C₂₅, alkenyl C₂-C₂₅, aryl C₆-C₂₀, aryloksyl C₆-C₂₄, -COOR^{'''}, -CONR^{'''}₂, -COR^{'''}, -CON(OR^{'''})(R^{'''}), w których R^{'''} oznacza alkil C₁-C₁₂, cykloalkil C₃-C₁₂, alkenyl C₂-C₁₂, aryl C₆-C₂₀, które są ewentualnie podstawione przez co najmniej jeden alkil C₁-C₁₂, alkoksyl C₁-C₁₂, aryloksyl C₆-C₂₄, lub atom fluorowca, lub R¹ i R² mogą być ze sobą połączone z wytworzeniem układu cyklicznego C₄-C₁₀ lub policyklicznego C₅-C₁₂;

R³, R⁴, R⁵, R⁶ oznaczają niezależnie atom wodoru, -NO₂, -COOR^a, -COR^a, w których to grupach R^a oznacza alkil C₁-C₅, aryl C₆-C₂₄, aralkil C₇-C₂₄,

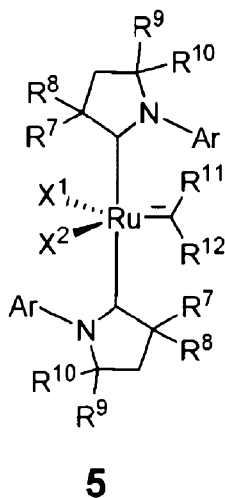
przy czym jeśli R¹ i R² oznaczają grupę -CH₃ to przynajmniej jeden podstawnik spośród R³, R⁴, R⁵, R⁶ nie oznacza atomu wodoru;

R⁷, R⁸, R⁹, i R¹⁰ oznaczają niezależnie atom wodoru, alkil C₁-C₂₅, cykloalkil C₃-C₁₂, aryl C₅-C₂₀, aralkil C₇-C₂₄, które są ewentualnie podstawione przez co najmniej jeden alkil C₁-C₁₂, alkoksyl C₁-C₁₂, aryloksyl C₆-C₂₄, lub atom fluorowca, przy czym R⁷ może być połączony z R⁸, tworząc układ cykliczny.

Korzystnie, związek **1** ma budowę reprezentowaną wzorem wybranym spośród takich jak **1b**, **1c**, **1e**, **1f**, **1h**, **1i** i **1j**:



Wynalazek dotyczy także związku o wzorze **5**,



w którym:

X¹ i X² oznaczają ligand anionowy wybrany niezależnie z grupy obejmującej atomy fluorowca,

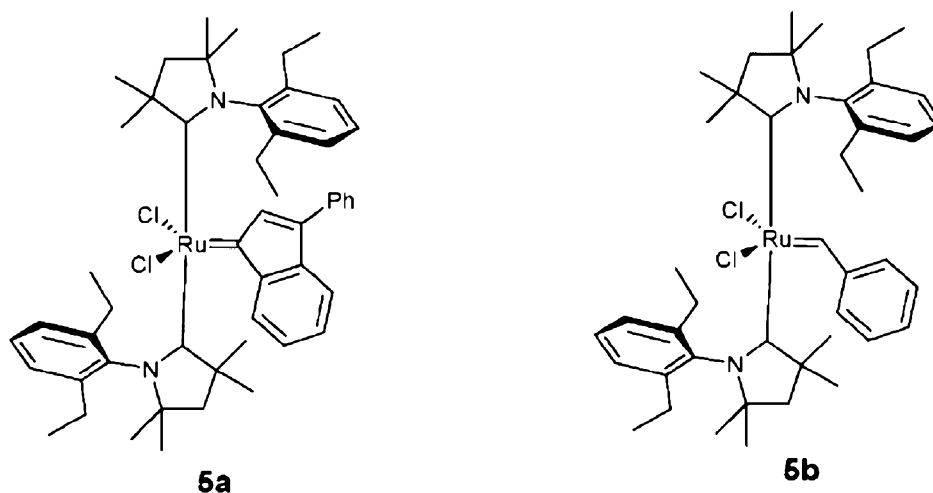
Ar oznacza aryl C₆-C₂₀, który jest podstawiony atomami wodoru lub przez co najmniej jeden alkil C₁-C₁₂, alkoksyl C₁-C₁₂, aryloksyl C₆-C₂₄, lub atom fluorowca;

R⁷, R⁸, R⁹, i R¹⁰ oznaczają niezależnie atom wodoru lub alkil C₁-C₂₅, cykloalkil C₃-C₁₂, aryl C₆-C₂₀, aralkil C₇-C₂₄, które są ewentualnie podstawione przez co najmniej jeden alkil C₁-C₁₂, alkoksyl C₁-C₁₂, aryloksyl C₆-C₂₄, lub atom fluorowca, R⁷ może być połączony z R⁸, tworząc układ cykliczny;

R¹¹, R¹² oznaczają niezależnie atom wodoru, atom fluorowca, alkil C₁-C₂₅, cykloalkil C₃-C₇, alkenyl C₂-C₂₅, cykloalkenyl C₃-C₂₅, alkinylny C₂-C₂₅ cykloalkinylny C₃-C₂₅, alkoksyl C₁-C₂₅, aryloksyl C₆-C₂₄, aryl C₆-C₂₄, aralkil C₇-C₂₄;

przy czym podstawniki R¹¹ i R¹² mogą być połączone ze sobą tworząc pierścień wybrany z grupy obejmującej cykloalkil C₃-C₇, cykloalkenyl C₃-C₂₅, cykloalkinylny C₃-C₂₅, aryl C₆-C₂₄, który może być podstawiony niezależnie jednym i/lub więcej podstawnikami wybranymi z grupy obejmującej atom wodoru, atom fluorowca, alkil C₁-C₂₅, alken C₂-C₂₅, cykloalkil C₃-C₇, alkenyl C₂-C₂₅, cykloalkenyl C₃-C₂₅, alkinylny C₂-C₂₅, cykloalkinylny C₃-C₂₅, alkoksyl C₁-C₂₅, aryloksyl C₆-C₂₄, aryl C₆-C₂₄, aralkil C₇-C₂₄;

Korzystnie, związek **5** ma budowę reprezentowaną wzorem wybranym spośród takich jak **5a** i **5b**:



Przedmiotem wynalazku jest również zastosowanie związku o wzorze **1** jako prekatalizatora i/lub katalizatora w reakcjach metatezy olefin, szczególnie w reakcjach metatezy zamykania pierścienia (RCM), homometatezy, metatezy krzyżowej (CM), etenolizy, izomeryzacji, w reakcji metatetycznego diastereoselektywnego przegrupowania pierścienia (DRRM), metatezy typu „alken-alkin” (en-yn) lub reakcjach polimeryzacji typu ROMP.

Korzystnie, związek o wzorze **1** stosuje się jako prekatalizator i/lub katalizator w mieszaninie reakcyjnej w czasie od 1 minuty do 24 godzin w rozpuszczalniku organicznym lub bez rozpuszczalnika.

Przedmiotem wynalazku jest również zastosowanie związku o wzorze **5** jako prekatalizatora i/lub katalizatora w reakcjach metatezy olefin, szczególnie w reakcjach metatezy zamykania pierścienia (RCM), homometatezy, metatezy krzyżowej (CM), etenolizy, izomeryzacji, w reakcji metatetycznego diastereoselektywnego przegrupowania pierścienia (DRRM), metatezy typu „alken-alkin” (en-yn) lub reakcjach polimeryzacji typu ROMP, korzystnie jako prekatalizatora i/lub katalizatora w reakcjach metatezy olefin w obecności zmiataacza liganda CAAC.

W niniejszym opisie stosowane terminy mają następujące znaczenia:

Termin „atom fluorowca” lub „halogen” oznacza pierwiastek wybrany spośród F, Cl, Br, I.

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

Termin „alkil” odnosi się do nasyconego, liniowego, lub rozgałęzionego podstawnika węglowodorowego o wskazanej liczbie atomów węgla. Przykładami podstawnika alkilowego są -metyl, -etyl, -*n*-propyl, -*n*-butyl, -*n*-pentyl, -*n*-heksyl, -*n*-heptyl, -*n*-oktyl, -*n*-nonyl, i -*n*-decyl. Reprezentatywne rozgałęzione -(C₁-C₁₀) alkile obejmują -izopropyl, -*sec*-butyl, -izobutyl, -*tert*-butyl, -izopentyl, -neopentyl, -1-metylobutyl, -2-metylobutyl, -3-metylobutyl, -1,1-dimetylopropyl, -1,2-dimetylopropyl, -1-metylopentyl, -2-metylopentyl, -3-metylopentyl, -4-metylopentyl, -1-etylobutyl, -2-etylobutyl, -3-etylobutyl, -1,1-dimetylobutyl,

- 1,2-dimetylobutyl, -1,3-dimetylobutyl, -2,2-dimetylobutyl, -2,3-dimetylobutyl, -3,3-dimetylobutyl, -1-metyloheksyl, -2-metyloheksyl, -3-metyloheksyl, -4-metyloheksyl, -5-metyloheksyl, -1,2-dimetylopentyl, -1,3-dimetylopentyl, -1,2-dimetyloheksyl, -1,3-dimetyloheksyl, -3,3-dimetyloheksyl, -1,2-dimetyloheptyl, -1,3-dimetyloheptyl, i -3,3-dimetyloheptyl i tym podobne.

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

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

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

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

Termin „*cykloalkenyl*” odnosi się do nasyconego mono- lub policyklicznego podstawnika węglowodorowego o wskazanej liczbie atomów węgla i zawierającego co najmniej jedno wiązanie podwójne węgiel-węgiel. Przykładami podstawnika cykloalkenylowego są -cyklopentenył, -cyklopentadienył, -cykloheksenył, -cykloheksadienył, -cykloheptenył, -cykloheptadienył, -cykloheptatrienył, -cyklooktenył, -cyklooktadienył, -cyklooktatrienył, -cyklooktetraenył, -cyklononył, -cyklononadienył, -cyklodecenył, -cyklodekadienył i tym podobne.

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

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

Termin „*arył*” odnosi się do aromatycznego mono- lub policyklicznego podstawnika węglowodorowego o wskazanej liczbie atomów węgla. Przykładami podstawnika aryłowego są -fenył, -tolil, -ksylil, -naftył, -2,4,6-trimetylofenyl, -2-fluorofenył, -4-fluorofenył, -2,4,6-trifluorofenył, -2,6-difluorofenył, -4-nitrofenyl i tym podobne.

Termin „*aralkil*” odnosi się do podstawnika alkilowego jak określono powyżej podstawionego co najmniej jednym aryłem jak określono powyżej. Przykładami podstawnika aralkilowego są -benzyl, -difenylometył, -trifenylometył i tym podobne.

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

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

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

Termin „*indenyliden*” odnosi się do nienasyconego podstawnika węglowodorowego o szkielecie indenu (*benzocyklopentadienu*) związanego wiązaniem podwójnym z atomem metalu.

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

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

Termin „*heteroatom*” oznacza atom wybrany z grupy tlen, siarka, azot, fosfor i inne.

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

Termin „*rozpuszczalnik niepolarny*” oznacza rozpuszczalnik charakteryzujący się zerowym albo bardzo małym momentem dipolowym. Przykładami takich rozpuszczalników są pentan, heksan, oktan, nonan, dekan, benzen, toluen, tetrahydrofuran (THF) i jego pochodne, eter dietylowy, dichlorometan, octan etylu, chloroform i inne.

Termin „*DEDAM*” oznacza diallilomalonian dietylu, stosowany jako modelowy dien w reakcjach RCM porównania aktywności dostępnych prekatalizatorów i katalizatorów reakcji metatezy olefin.

Termin „*GC*” oznacza chromatografię gazową (ang. *gas chromatography*).

Termin „*HPLC*” oznacza wysokosprawną chromatografię cieczową, a rozpuszczalniki oznaczone jako rozpuszczalniki dla „*HPLC*” oznaczają rozpuszczalniki o odpowiedniej czystości dla analizy HPLC (ang. *high pressure liquid chromatography*).

Termin „*NMR*” oznacza magnetyczny rezonans jądrowy (ang. *nuclear magnetic resonance*).

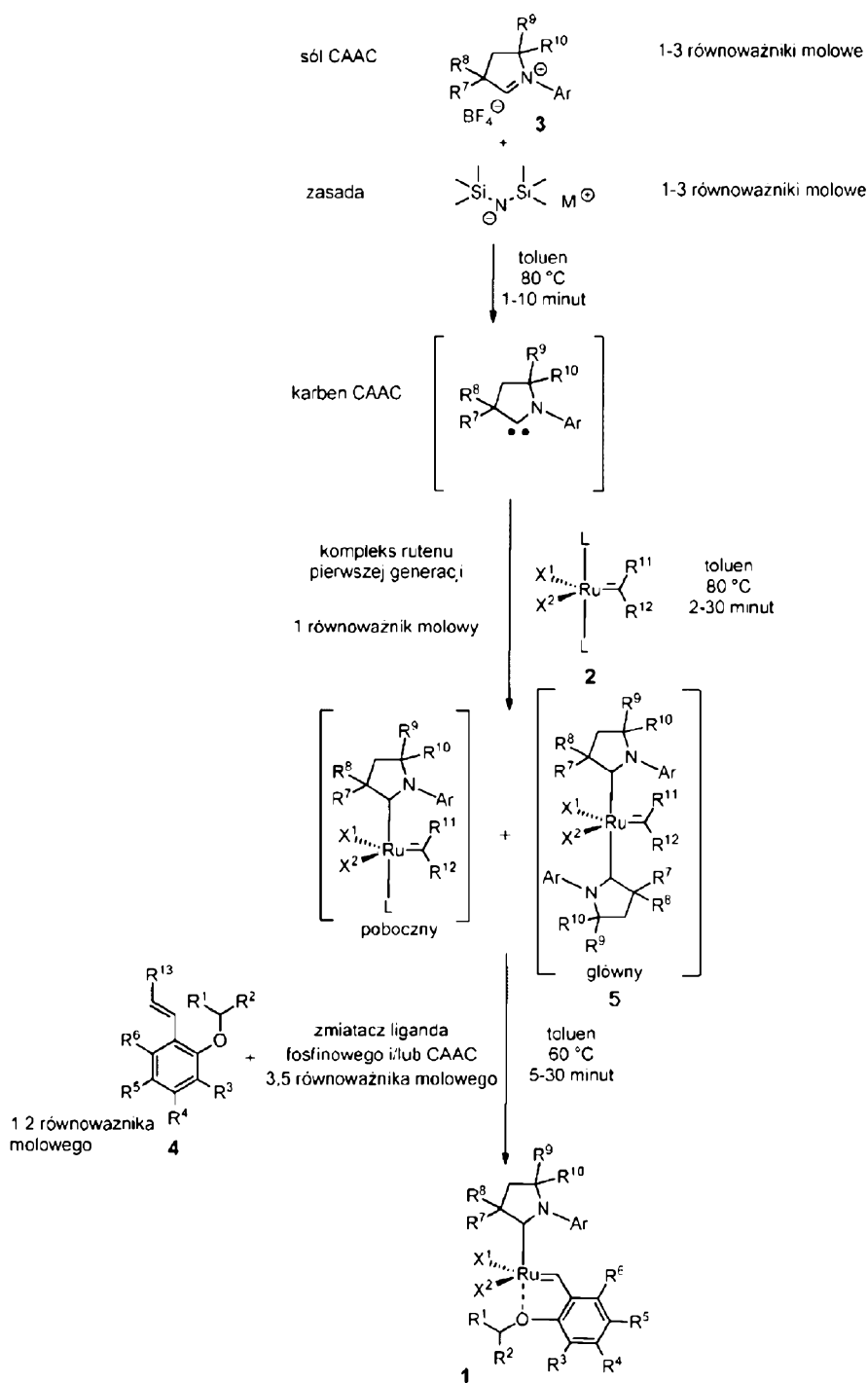
Termin „*NHC*” oznacza N-heterocykliczny karben (ang. *N-heterocyclic carbene*).

Termin „*TLC*” oznacza cienkowarstwową chromatografię (ang. *thin layer chromatography*).

Termin „*alkenin*” oznacza związek posiadający w swojej budowie wiązanie podwójne oraz potrójne (ang. *en-yne*).

Termin „*prekatalizator*” oznacza dla kompleksów rutenu 16-elektronowy związek chemiczny, który po etapie dysocjacji jednego liganda lub reorganizacji cząsteczki przekształca się we właściwy 14-elektronowy katalizator metatezy olefin, który bierze aktywny udział w cyklu katalitycznym.

Związki kompleksowe rutenu według niniejszego wynalazku wytwarza się na drodze reakcji przedstawionych na poniższym ogólnym schemacie reakcji, Schemat 1 i 2.

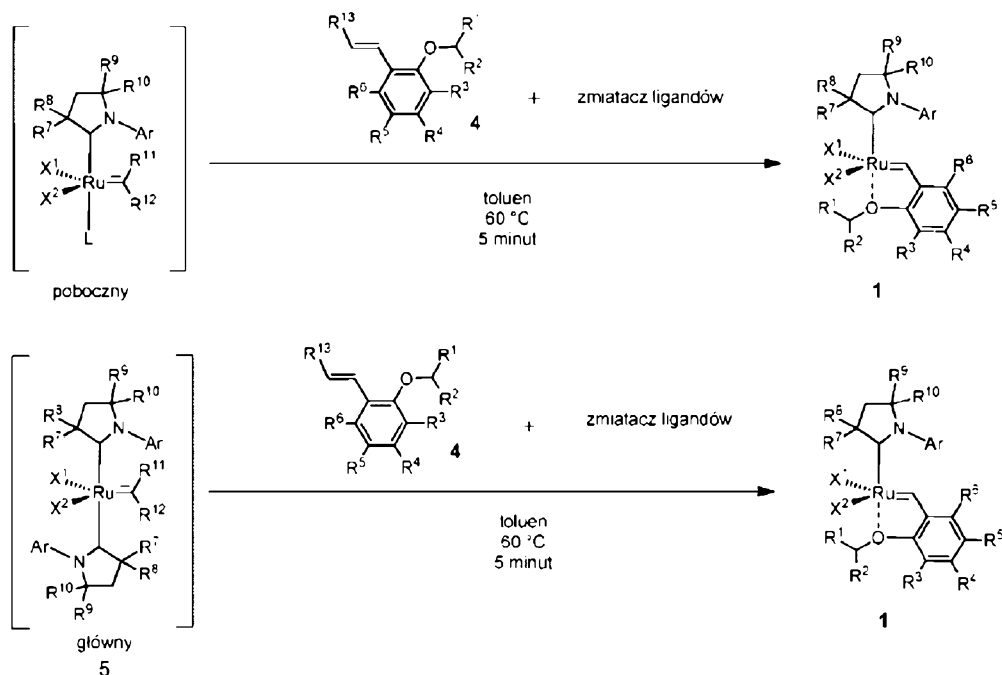


Schemat 1

Na Schemacie 1 zaprezentowano ogólny przebieg reakcji zachodzących w poszczególnych etapach sposobu otrzymania związków kompleksowych o wzorze 1 według wynalazku. Pierwszym etapem jest otrzymywanie karbenu CAAC w reakcji deprotonowania soli CAAC za pomocą odpowiedniej zasady. Najkorzystniejszymi zasadami są sole heksametylodisilazanu [bis(trimetylosilylo)amidki metali] o wzorze MHMDS, gdzie M to metal alkaliczny, taki jak potas lub lit. Proces deprotonowania lub kontaktowania ze sobą odpowiednich reagentów można prowadzić w wielu rozpuszczalnikach polarnych lub niepolarnych. Preferencyjnie jako rozpuszczalnika używa się toluenu. W następnym etapie powstały

karben CAAC kontaktuje się z kompleksem rutenu pierwszej generacji, zawierającym w swojej budowie dwa ligandy typu fosfinowego.

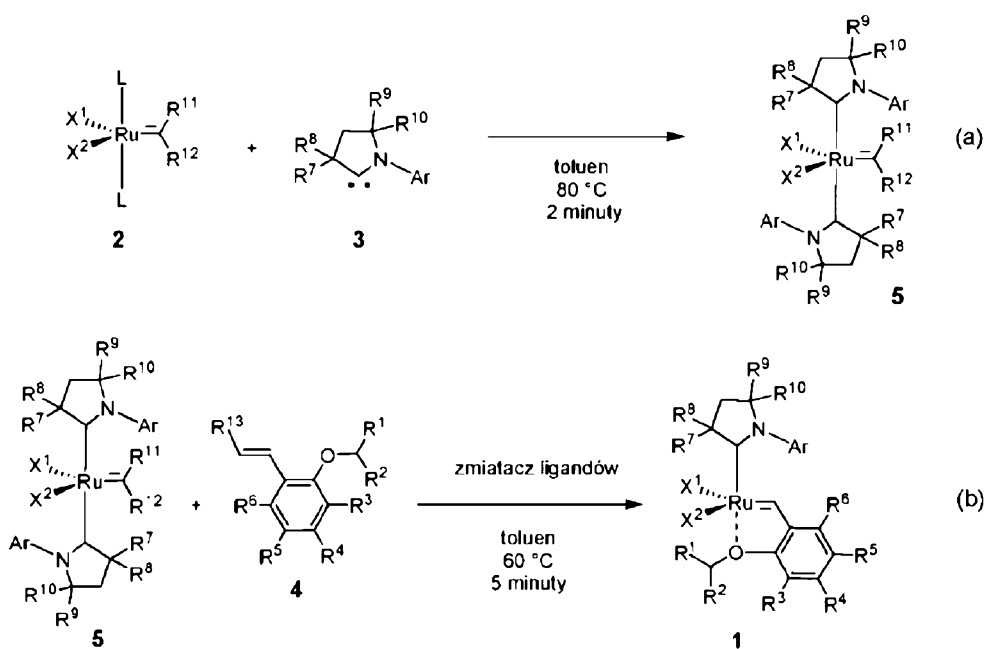
Wykazano, że głównym produktem tej reakcji jest kompleks drugiej generacji zawierający dwa ligandy CAAC. Analiza TLC pozwala zaobserwować także niewielkie ilości drugiego kompleksu drugiej generacji, który najprawdopodobniej zawiera jeden ligand CAAC i jeden ligand fosfinowy. Schemat 1 i 2.



Schemat 2

Ostatnim etapem procesu jest dodanie ligandu benzylidenowego **4**, do mieszaniny o nieznannej proporcji związków pośrednich **5** – głównego oraz pobocznego, w obecności zmiataacza liganda fosfinowego i/lub zmiataacza liganda CAAC (Schemat 2). Na schemacie 2 pokazano jedynie proponowany przebieg powstawania 16-elektronowych kompleksów rutenu bez drobiazgowego analizowania mechanizmu procesu metatezy. Korzystnie jako ligand benzylidenowy stosuje się pochodne 2-izopropoksypropenylobenzenu. Korzystnym zmiataaczem fosfin i/lub ligandów CAAC okazały się być sole miedzi (I), w tym CuCl. Reakcje zaprezentowane na Schemacie 1 i 2 wykonano w jednym naczyniu reakcyjnym bez wydzielenia związków pośrednich (przykłady wykonania **I–XIV**).

W celu potwierdzenia czy związek pośredni **5** uczestniczy aktywnie w sposobie otrzymywania prekatalizatorów według wzoru **1**, wcześniejszy proces typu *one-pot* podzielono na dwa niezależne akty reakcyjne, (a) i (b) na Schemacie 3. Dwa kompleksy rutenu przedstawione ogólnym wzorem **5** wyizolowano i scharakteryzowano przy pomocy analizy NMR oraz MS, potwierdzając brak w strukturze liganda fosfinowego i obecność dwóch ligandów CAAC. Wykazano, że związki o strukturze **5** w reakcji z ligandem benzylidenowym **4** w obecności zmiataacza liganda CAAC dają związki o wzorze **1**. Reakcje dla poszczególnych etapów zostały zaprezentowane na Schemacie 3 (część (a) w przykładach wykonania **XV**, **XVI** i **XVIII** oraz część (b) w przykładach **XVII** i **XIX**). Dodatkowo postanowiono sprawdzić, czy związki pośrednie o wzorze ogólnym **5** są aktywnymi prekatalizatorami w metatezie olefin, co przedstawiono w przykładzie **XXII**.



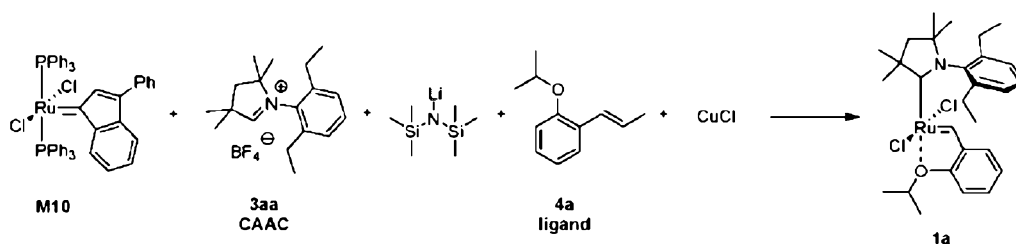
Schemat 3

W opisanych poniżej przykładach zilustrowano sposoby wytwarzania i zastosowanie nowych kompleksów rutenu według wynalazku. Przedstawione poniżej przykłady służą do lepszego zrozumienia wynalazku i nie mają na celu w żaden sposób ograniczać jego zakresu. Przykłady otrzymywania katalizatorów według wynalazku potwierdzają wyższe wydajności procesu oraz korzystniejsze parametry otrzymywania kompleksów rutenu w skali przemysłowej. Przykłady porównawcze z zastosowaniem znanych kompleksów potwierdzają, że kompleksy według wynalazku wykazują odmienne właściwości katalityczne.

Przykłady wykonania wynalazku

Przykład I

Sposób otrzymywania prekatalizatora **1a**.



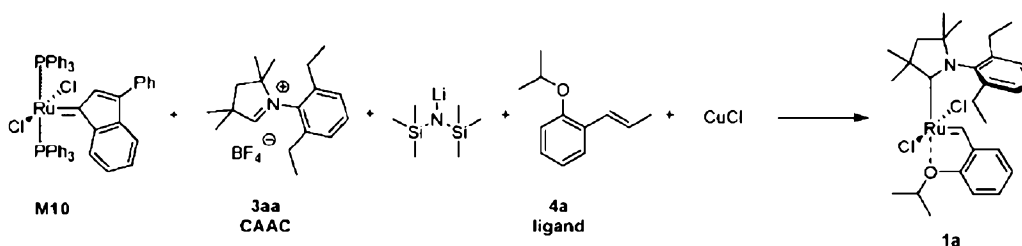
Do soli CAAC **3aa** (1,73 g, 5,0 mmola, 2 równoważniki molowe) dodano suchy odtleniony toluen (20 ml) w atmosferze argonu. Mieszaninę ogrzano do temperatury 80°C i dodano roztwór LiHMDS w toluenie (1 M, 5,0 ml, 5,0 mmola, 2 równoważniki molowe). Po 1 minucie dodano stały kompleks **M10** (2,22 g, 2,5 mmola, 1 równoważnik molowy). Po 2 minutach mieszaninę ochłodzono do temperatury 60°C. Dodano ligand benzylidenowy **4a** (0,529 g, 3,0 mmola, 1,2 równoważnika molowego) oraz CuCl (0,866 g, 8,75 mmola, 3,5 równoważnika molowego). Całość mieszano przez 5 minut w temperaturze 60°C i ochłodzono do temperatury pokojowej. Surowy produkt wyizolowano, stosując chromatografię kolumnową na żelu krzemionkowym (eluent: toluen). Zebrano zieloną frakcję i zateżono do sucha. Pozostałość rozpuszczono w octanie etylu i przesączono. Rozpuszczalnik odparowano, a pozostałość

przemyto izopropanolem i wysuszono pod silnie zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując zielone krystaliczne ciało stałe – prekatalizator **1a** (0,584 g, 40%).

$^1\text{H NMR}$ (C_6D_6 , 500 MHz): δ = 16,41 (s, 1H), 7,33-7,28 (m, 1H), 7,22-7,18 (m, 2H), 7,16-7,11 (m, 1H), 7,01 (dd, J = 7,6; 1,6 Hz, 1H), 6,64 (td, J = 7,4; 0,8 Hz, 1H), 6,46-6,42 (m, 1H), 4,67 (septet, J = 6,1 Hz, 1H), 2,87-2,78 (m, 2H), 2,45-2,35 (m, 2H), 2,23 (s, 6H), 1,77 (s, 2H), 1,70 (d, J = 6,1 Hz, 6H), 0,97-0,92 (m, 12H) ppm.

Przykład II

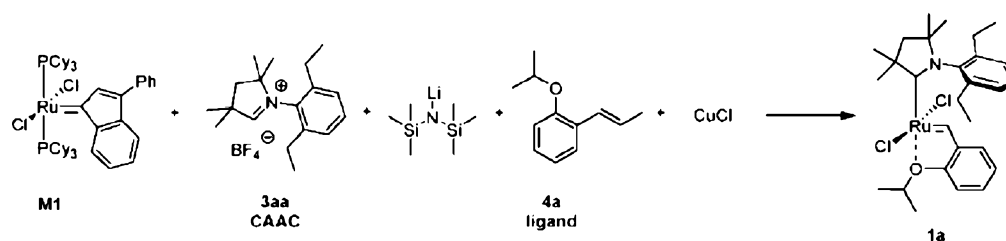
Sposób otrzymywania prekatalizatora **1a**; próba z większą ilością soli CAAC **3aa** – tutaj 3 równoważniki molowe.



Do soli CAAC **3aa** (1,40 g, 4,05 mmola, 3 równoważniki molowe) dodano suchy odtloniony toluen (10 ml) w atmosferze argonu. Mieszaninę ogrzano do temperatury 80°C i dodano roztwór LiHMDS w toluenie (1 M, 4,05 ml, 4,05 mmola, 3 równoważniki molowe). Po 1 minucie dodano stały kompleks **M10** (1,20 g, 1,35 mmola, 1 równoważnik molowy). Po 2 minutach mieszaninę ochłodzono do temperatury 60°C. Dodano ligand **4a** (0,286 g, 1,62 mmola, 1,2 równoważnika molowego) oraz CuCl (0,601 g, 6,08 mmola, 4,5 równoważnika molowego). Całość mieszano przez 5 minut w temperaturze 60°C i ochłodzono do temperatury pokojowej. Surowy produkt wyizolowano, stosując chromatografię kolumnową na żelu krzemionkowym (eluent: toluen). Zebrano zieloną frakcję i zatężono do sucha. Pozostałość rozpuszczono w octanie etylu i przesączono. Rozpuszczalnik odparowano, a pozostałość przemyto izopropanolem i wysuszono pod silnie zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując zielone krystaliczne ciało stałe – prekatalizator **1a** (0,408 g, 52%). Porównanie z **Przykładem I**.

Przykład III

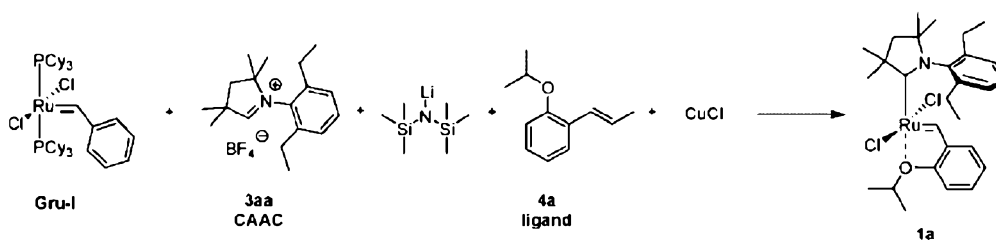
Sposób otrzymywania prekatalizatora **1a** typu Hoveydy, zastosowanie innego prekursora pierwszej generacji, tutaj z **M1** (Umicore M1™).



Do soli CAAC **3aa** (1,06 g, 3,07 mmola, 2 równoważniki molowe) dodano suchy odtloniony toluen (12 ml) w atmosferze argonu. Mieszaninę ogrzano do temperatury 80°C i dodano roztwór LiHMDS w toluenie (1 M, 3,07 ml, 3,07 mmola, 2 równoważniki molowe). Po 1 minucie dodano stały kompleks **M1** (1,42 g, 1,53 mmola, 1 równoważnik molowy). Po 10 minutach mieszaninę ochłodzono do temperatury 60°C. Dodano ligand benzylidenowy **4a** (0,325 g, 1,84 mmola, 1,2 równoważnika molowego) oraz CuCl (0,532 g, 5,37 mmola, 3,5 równoważnika molowego). Mieszano 10 minut w 60°C i ochłodzono do temperatury pokojowej. Surowy produkt wyizolowano, stosując chromatografię kolumnową na żelu krzemionkowym (eluent: toluen). Zebrano zieloną frakcję i zatężono do sucha. Pozostałość rozpuszczono w octanie etylu i przesączono. Rozpuszczalnik odparowano, a pozostałość przemyto izopropanolem i wysuszono pod silnie zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując zielone krystaliczne ciało stałe – prekatalizator **1a** (0,520 g, 58%). Porównanie z **Przykładem I**.

Przykład IV

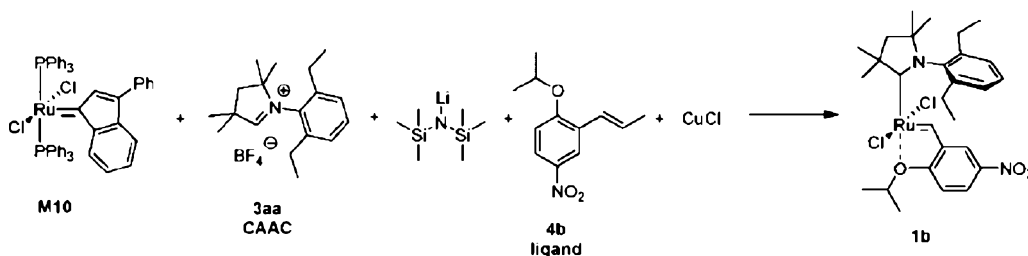
Sposób otrzymywania prekatalizatora **1a**; zastosowanie innego prekursora pierwszej generacji, tutaj **Gru-I**.



Do soli CAAC **3aa** (1,04 g, 3,0 mmola, 2 równoważniki molowe) dodano suchy odtleniony toluen (12 ml) w atmosferze argonu. Mieszaninę ogrzano do temperatury 80°C i dodano roztwór LiHMDS w toluenie (1 M, 3,0 ml, 3,0 mmola, 2 równoważniki molowe). Po 1 minucie dodano stały kompleks **Gru-I** (1,23 g, 1,5 mmola, 1 równoważnik molowy). Po 30 minutach mieszaninę ochłodzono do temperatury 60°C. Dodano ligand benzyldenowy **4a** (0,317 g, 1,8 mmola, 1,2 równoważnika molowego) oraz CuCl (0,520 g, 5,25 mmola, 3,5 równoważnika molowego). Mieszano 10 minut w 60°C i ochłodzono do temperatury pokojowej. Surowy produkt wyizolowano, stosując chromatografię kolumnową na żelu krzemionkowym (eluent: toluen). Zebrano zieloną frakcję i zatężono do sucha. Pozostałość rozpuszczono w octanie etylu i przesączono. Rozpuszczalnik odparowano, a pozostałość przemyto izopropanolem i wysuszono pod silnie zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując zielone krystaliczne ciało stałe – prekatalizator **1a** (0,409 g, 47%). Porównanie z **Przykładem I**.

Przykład V

Sposób otrzymywania prekatalizatora **1b** zawierającego benzylden aktywowany grupą nitrową.



Do soli CAAC **3aa** (3,45 g, 10,0 mmola, 2 równoważniki molowe) dodano suchy odtleniony toluen (40 ml) w atmosferze argonu. Mieszaninę ogrzano do temperatury 80°C i dodano roztwór LiHMDS w toluenie (1 M, 10,0 ml, 10,0 mmola, 2 równoważniki molowe). Po 1 minucie dodano stały kompleks **M10** (4,43 g, 5,0 mmola, 1 równoważnik molowy). Po 2 minutach mieszaninę ochłodzono do temperatury 60°C. Dodano ligand benzyldenowy **4b** (1,33 g, 6,0 mmola, 1,2 równoważnika molowego) oraz CuCl (1,73 g, 17,5 mmola, 3,5 równoważnika molowego). Całość mieszano przez 5 minut w 60°C i ochłodzono do temperatury pokojowej. Surowy produkt wyizolowano, stosując chromatografię kolumnową na żelu krzemionkowym (eluent: toluen). Zebrano zieloną frakcję i zatężono do sucha. Pozostałość rozpuszczono w octanie etylu i przesączono. Rozpuszczalnik odparowano, a pozostałość przemyto izopropanolem i wysuszono pod silnie zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując zielone krystaliczne ciało stałe – prekatalizator **1b** (1,57 g, 50%)

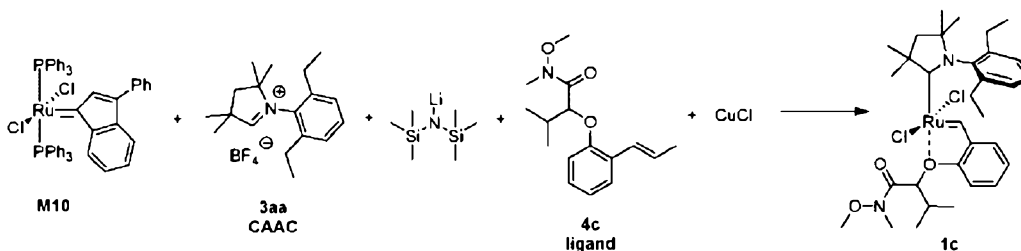
¹H NMR (CD₂Cl₂, 500 MHz): δ = 16,29 (s, 1H), 8,46 (dd, *J* = 9,1; 2,7 Hz, 1H), 7,72-7,65 (m, 2H), 7,51 (d, *J* = 7,7 Hz, 2H), 7,08 (d, *J* = 8,7 Hz, 1H), 5,26 (septet, *J* = 6,1 Hz, 1H), 2,61-2,49 (m, 4H), 2,21 (s, 2H), 2,07 (s, 6H), 1,77 (d, *J* = 6,2 Hz, 6H), 1,33 (s, 6H), 0,91 (t, *J* = 7,4 Hz, 6H) ppm.

¹³C NMR (CD₂Cl₂, 125 MHz): δ = 290,4, 263,8, 165,6, 157,1, 143,7, 143,4, 138,8, 129,9, 127,7, 125,7, 118,3, 113,7, 79,4, 78,2, 56,5, 52,3, 29,9, 28,9, 25,3, 22,4, 14,9 ppm.

HRMS-ESI obliczono dla C₂₈H₃₉N₂O₃Ru [M-2Cl+H]⁺: 553,2006; znaleziono: 553,2004.

Przykład VI

Sposób otrzymywania prekatalizatora **1c** zawierającego benzyliden aktywowany grupą hydroksamową.

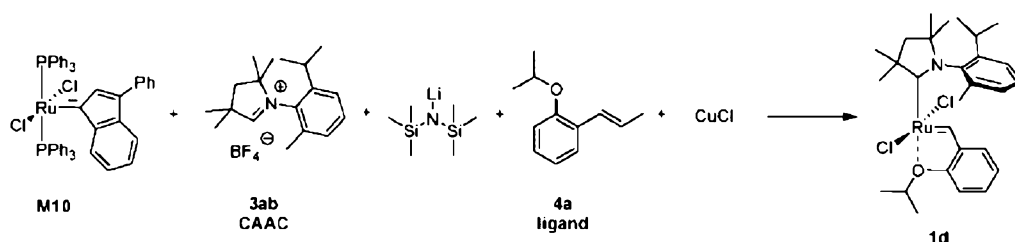


Do soli CAAC **3aa** (3,45 g, 10,0 mmola, 2 równoważniki molowe) dodano suchy odtliony toluen (40 ml) w atmosferze argonu. Mieszaninę ogrzano do temperatury 80°C i dodano roztwór LiHMDS w toluenie (1 M, 10,0 ml, 10,0 mmola, 2 równoważniki molowe). Po 1 minucie dodano stały kompleks **M10** (4,43 g, 5,0 mmola, 1 równoważnik molowy). Po 2 minutach mieszaninę ochłodzono do temperatury 60°C. Dodano ligand benzylidenowy **4c** (1,66 g, 6,0 mmola, 1,2 równoważnika molowego) oraz CuCl (1,73 g, 17,5 mmola, 3,5 równoważnika molowego). Całość mieszano przez 5 minut w 60°C i ochłodzono do temperatury pokojowej. Surowy produkt wyizolowano, stosując chromatografię kolumnową na żelu krzemionkowym (eluent: toluen → octan etylu/cykloheksan 3:7 v/v). Zebrano zieloną frakcję i zatężono do sucha. Pozostałość rozpuszczono w octanie etylu i przesączono. Rozpuszczalnik odparowano, a pozostałość rozpuszczono w minimalnej ilości chlorku metylenu i dodano *n*-heptan. Chlorek metylenu usuwano powoli na wyparce, otrzymane kryształy odsączono i przemyto niewielką ilością *n*-heptanu i wysuszono pod silnie zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując zielone krystaliczne ciało stałe – prekatalizator **1c** (1,05 g, 31%).

¹H NMR (CD₂Cl₂, 500 MHz): δ = 16,46 (s, 1H), 7,62-7,55 (m, 2H), 7,50-7,46 (m, 1H), 7,43-7,39 (m, 1H), 7,03 (d, *J* = 8,3 Hz, 1H), 6,97 (t, *J* = 7,4 Hz, 1H), 6,92-6,89 (m, 1H), 5,50 (d, *J* = 7,5 Hz, 1H), 3,75 (s, 3H), 3,39 (s, 3H), 2,90 (dq, *J* = 15,0; 7,4 Hz, 1H), 2,66 (dq, *J* = 15,0; 7,4 Hz, 1H), 2,58 (dq, *J* = 14,0; 7,0 Hz, 1H), 2,32 (q, *J* = 7,5 Hz, 2H), 2,28 (s, 3H), 2,25-2,21 (m, 1H), 2,15-2,11 (m, 1H), 1,94 (s, 3H), 1,31 (s, 3H), 1,22 (s, 3H), 1,11 (t, *J* = 7,4 Hz, 3H), 0,98 (dd, *J* = 9,2; 6,9 Hz, 6H), 0,79 (t, *J* = 7,4 Hz, 3H) ppm.
¹³C NMR (CD₂Cl₂, 125 MHz): δ = 305,2, 267,2, 170,0, 154,3, 146,0, 143,8, 143,4, 140,2, 130,0, 129,0, 127,2, 126,9, 123,6, 123,4, 113,2, 79,9, 79,8, 78,2, 62,3, 62,2, 56,3, 53,4, 32,6, 32,5, 31,3, 31,2, 30,9, 29,4, 29,3, 25,6, 25,5, 25,4, 25,1, 25,0, 19,9, 18,2, 14,8, 14,7, 14,6 ppm,
 HRMS-ESI obliczono dla C₃₃H₄₉N₂O₄Ru [M-2Cl+CH₃O]⁺: 639,2740; znaleziono; 639,2718.

Przykład VII

Sposób otrzymywania prekatalizatora **1d**.



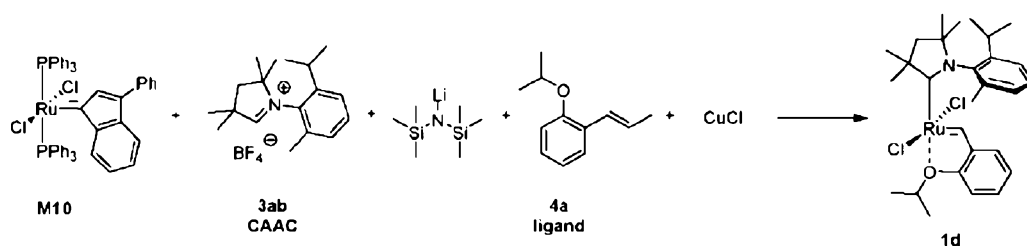
Do soli CAAC **3ab** (1,73 g, 5,0 mmola, 2 równoważniki molowe) dodano suchy odtliony toluen (20 ml) w atmosferze argonu. Mieszaninę ogrzano do temperatury 80°C i dodano roztwór LiHMDS w toluenie (1 M, 5,0 ml, 5,0 mmola, 2 równoważniki molowe). Po 1 minucie dodano stały kompleks **M10** (2,22 g, 2,5 mmola, 1 równoważnik molowy). Po 2 minutach mieszaninę ochłodzono do temperatury 60°C. Dodano ligand benzylidenowy **4a** (0,529 g, 3,0 mmola, 1,2 równoważnika molowego) oraz CuCl (0,866 g, 8,75 mmola, 3,5 równoważnika molowego). Całość mieszano przez 5 minut w 60°C i ochłodzono do temperatury pokojowej. Surowy produkt wyizolowano, stosując chromatografię kolumnową na

żelu krzemionkowym (eluent: toluen). Zebrano zieloną frakcję i zatężono do sucha. Pozostałość rozpuszczono w octanie etylu i przesączono. Rozpuszczalnik odparowano, a pozostałość przemyto izopropanolem i wysuszono pod silnie zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując zielone krystaliczne ciało stałe – prekatalizator **1d** (0,688 g, 47%).

$^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2 , 500 MHz): δ = 16,20 (s, 1H), 7,60-7,53 (m, 2H), 7,50-7,47 (m, 1H), 7,29 (ddd, J = 7,4; 1,7; 0,8 Hz, 1H), 6,97 (d, J = 8,3 Hz, 1H), 6,92-6,85 (m, 2H), 5,16 (sept, J = 6,1 Hz, 1H), 2,98 (sept, J = 6,6 Hz, 1H), 2,24 (s, 3H), 2,23-2,16 (m, 2H), 2,13 (s, 3H), 2,02 (s, 3H), 1,75 (d, J = 6,1 Hz, 3H), 1,71 (d, J = 6,1 Hz, 3H), 1,40 (s, 3H), 1,36 (s, 3H), 1,28 (d, J = 6,7 Hz, 3H), 0,67 (d, J = 6,5 Hz, 3H) ppm.

Przykład VIII

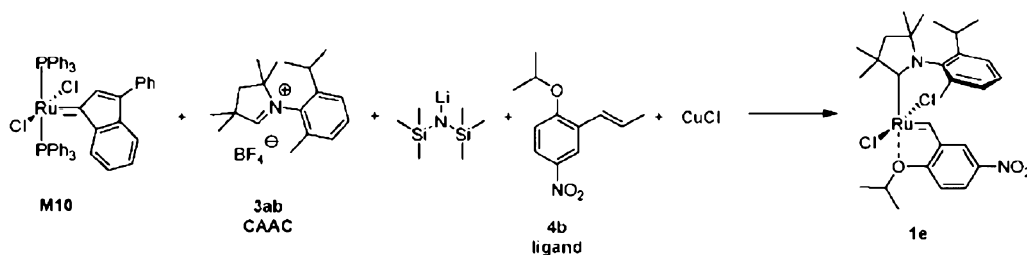
Sposób otrzymywania prekatalizatora **1d**; próba ze zmniejszoną ilością soli CAAC **3ab**.



Do soli CAAC **3ab** (1,08 g, 3,13 mmola, 1,25 równoważnika molowego) dodano suchy odtleniony toluen (22 ml) w atmosferze argonu. Mieszaninę ogrzano do temperatury 80°C i dodano roztwór LiHMDS w toluenie (1 M, 3,0 ml, 3,0 mmola, 1,2 równoważnika molowego). Po 1 minucie dodano stały kompleks **M10** (2,22 g, 2,5 mmola, 1 równoważnik molowy). Po 2 minutach mieszaninę ochłodzono do temperatury 60°C . Dodano ligand benzylidenowy **4a** (0,529 g, 3,0 mmola, 1,2 równoważnika molowego) oraz CuCl (0,619 g, 6,25 mmola, 2,5 równoważnika molowego). Całość mieszano przez 5 minut w 60°C i ochłodzono do temperatury pokojowej. Surowy produkt wyizolowano, stosując chromatografię kolumnową na żelu krzemionkowym (eluent: toluen). Zebrano zieloną frakcję i zatężono do sucha. Pozostałość rozpuszczono w octanie etylu i przesączono. Rozpuszczalnik odparowano, a pozostałość przemyto izopropanolem i wysuszono pod silnie zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując zielone krystaliczne ciało stałe – prekatalizator **1d** (0,596 g, 41%). Porównanie z **Przykładem VI**.

Przykład IX

Sposób otrzymywania prekatalizatora **1e** zawierającego benzyliden aktywowany grupą nitrową.



Do soli CAAC **3ab** (1,73 g, 5,0 mmola, 2 równoważniki molowe) dodano suchy odtleniony toluen (20 ml) w atmosferze argonu. Mieszaninę ogrzano do temperatury 80°C i dodano roztwór LiHMDS w toluenie (1 M, 5,0 ml, 5,0 mmola, 2 równoważniki molowe). Po 1 minucie dodano stały kompleks **M10** (2,22 g, 2,5 mmola, 1 równoważnik molowy). Po 2 minutach mieszaninę ochłodzono do temperatury 60°C . Dodano ligand benzylidenowy **4b** (0,664 g, 3,0 mmola, 1,2 równoważnika molowego) oraz CuCl (0,866 g, 8,75 mmola, 3,5 równoważnika molowego). Całość mieszano przez 5 minut w 60°C i ochłodzono do temperatury pokojowej. Surowy produkt wyizolowano, stosując chromatografię kolumnową na żelu krzemionkowym (eluent: toluen). Zebrano zieloną frakcję i zatężono do sucha. Pozostałość rozpuszczono w octanie etylu i przesączono. Rozpuszczalnik odparowano, a pozostałość przemyto izopropanolem i wysuszono pod silnie zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując zielone krystaliczne ciało stałe – prekatalizator **1e** (0,663 g, 42%).

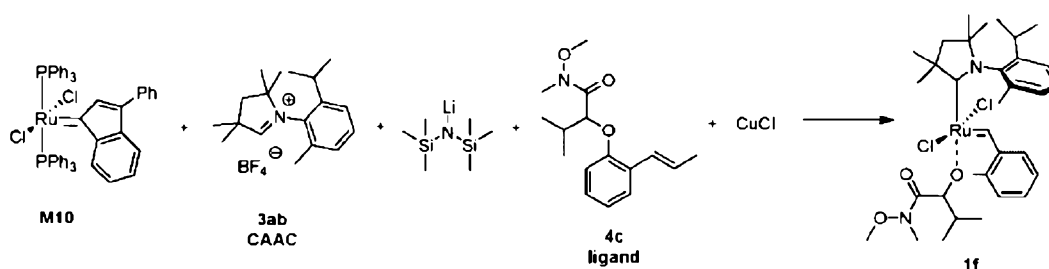
$^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2 , 500 MHz): δ = 16,19 (s, 1H), 8,45 (dd, J = 9,1; 2,7 Hz, 1H), 7,70 (d, J = 2,7 Hz, 1H), 7,65 (t, J = 7,7 Hz, 1H), 7,55 (dd, J = 8,0; 1,5 Hz, 1H), 7,35 (ddd, J = 7,5; 1,6; 0,7 Hz, 1H), 7,08 (d, J = 8,9 Hz, 1H), 5,26 (sept, J = 6,2 Hz, 1H), 2,97 (sept, J = 6,7 Hz, 1H), 2,26-2,19 (m, 5H), 2,13 (s, 3H), 2,03 (s, 3H), 1,77 (dd, J = 16,1; 6,1 Hz, 6H), 1,43 (s, 3H), 1,38 (s, 3H), 1,30 (d, J = 6,6 Hz, 3H), 0,68 (d, J = 6,5 Hz, 3H) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$ (CD_2Cl_2 , 125 MHz): δ = 290,2, 264,6, 157,2, 149,1, 143,5, 143,4, 138,5, 138,4, 130,4, 130,0, 126,5, 125,8, 118,4, 113,7, 79,4, 78,2, 56,6, 52,3, 29,9, 29,7, 29,6, 29,1, 28,9, 26,3, 24,3, 22,4, 22,3, 21,8 ppm.

HRMS-ESI obliczono dla $\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{ClN}_2\text{O}_3\text{Ru}$ $[\text{M}-\text{Cl}]^+$; 587,1613; znaleziono: 587,1636.

Przykład X

Sposób otrzymywania prekatalizatora **1f** zawierającego benzyliden aktywowany grupą hydroksymową.



Do soli CAAC **3ab** (1,73 g, 5,0 mmola, 2 równoważniki molowe) dodano suchy odtleniony toluen (20 ml) w atmosferze argonu. Mieszaninę ogrzano do temperatury 80°C i dodano roztwór LiHMDS w toluenie (1 M, 5,0 ml, 5,0 mmola, 2 równoważniki molowe). Po 1 minucie dodano stały kompleks **M10** (2,22 g, 2,5 mmola, 1 równoważnik molowy). Po 2 minutach mieszaninę ochłodzono do temperatury 60°C . Dodano ligand benzylidenowy **4c** (0,832 g, 3,0 mmola, 1,2 równoważnika molowego) oraz CuCl (0,866 g, 8,75 mmola, 3,5 równoważnika molowego). Całość mieszano przez 5 minut w 60°C i ochłodzono do temperatury pokojowej. Surowy produkt wyizolowano, stosując chromatografię kolumnową na żelu krzemionkowym (eluent: toluen \rightarrow octan etylu/cykloheksan 3:7 v/v). Zebrano zieloną frakcję i zatężono do sucha. Pozostałość rozpuszczono w octanie etylu i przesączono. Rozpuszczalnik odparowano, a pozostałość rozpuszczono w minimalnej ilości chlorku metylenu i dodano *n*-heptan. Chlorek metylenu usuwano powoli na wyparce, otrzymane kryształy odsączono i przemyto niewielką ilością *n*-heptanu i wysuszono pod silnie zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując zielone krystaliczne ciało stałe – prekatalizator **1f** (0,390 g, 23%). Mieszanina izomerów A : B = 1,8 : 1.

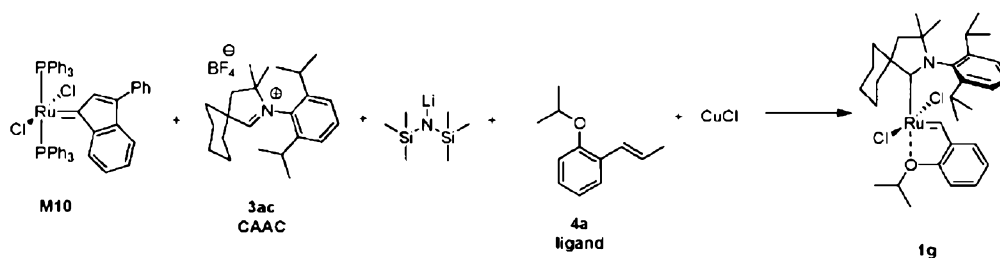
Ze względu na bardzo złożone widmo $^1\text{H NMR}$ podano jedynie charakterystyczne przesunięcia protonów benzylidenowych: izomer A: singlet 16,42 ppm, izomer B: singlet 16,45 ppm (CD_2Cl_2).

$^{13}\text{C NMR}$ (CD_2Cl_2 , 125 MHz): δ = 304,0 (A), 303,5 (B), 268,1 (B), 267,9 (A), 170,0 (A), 169,4 (B), 154,4 (A), 154,3 (B), 149,0 (B), 148,6 (A), 145,4 (B), 145,3 (A), 139,9 (B), 139,8 (A), 138,8 (A), 138,5 (B), 130,2 (A), 130,16 (B), 130,0 (A), 129,9 (B), 129,2 (B), 129,2 (A), 126,2 (B), 125,9 (A), 123,8 (B), 123,8 (A), 123,7 (B), 123,5 (A), 113,3 (B), 113,1 (A), 79,8 (B), 79,6 (A), 78,1 (B), 78,0 (A), 62,4 (A), 62,2 (B), 56,4 (B), 56,3 (A), 53,7 (A), 53,5 (B), 32,6 (A), 32,4 (B), 31,3 (A), 31,1 (B), 30,8 (B), 30,8 (B), 30,7 (A), 30,6 (A), 29,0 (B), 28,9 (A), 28,7 (B), 28,6 (A), 26,9, 24,9 (A), 24,8 (B), 22,3 (A), 21,7 (B), 20,0 (B), 19,9 (A), 18,2 ppm.

HRMS-ESI obliczono dla $\text{C}_{33}\text{H}_{49}\text{N}_2\text{O}_4\text{Ru}$ $[\text{M}-2\text{Cl}+\text{CH}_3\text{O}]^+$; 639,2740; znaleziono; 639,2756.

Przykład XI

Sposób otrzymywania prekatalizatora **1g**.

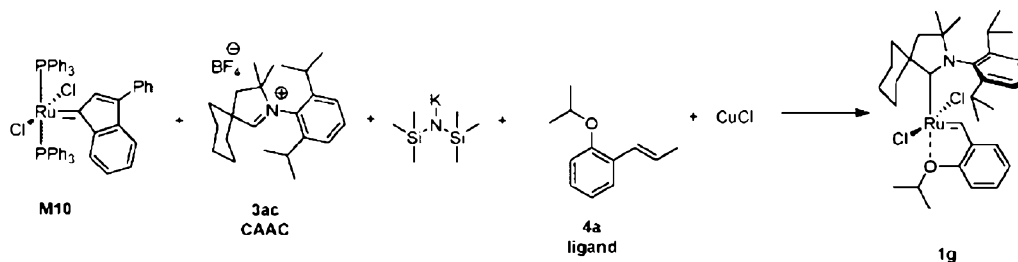


Do soli CAAC **3ac** (0,413 g, 1,0 mmola, 2 równoważniki molowe) dodano suchy odtleniony toluen (4 ml) w atmosferze argonu. Mieszaninę ogrzano do temperatury 80°C i dodano roztwór LiHMDS w toluenie (1 M, 1,0 ml, 1,0 mmola, 2 równoważniki molowe). Po 1 minucie dodano stały kompleks **M10** (0,443 g, 0,5 mmola, 1 równoważnik molowy). Po 2 minutach mieszaninę ochłodzono do temperatury 60°C. Dodano ligand benzylidenowy **4a** (0,106 g, 0,6 mmola, 1,2 równoważnika molowego) oraz CuCl (0,173 g, 1,75 mmola, 3,5 równoważnika molowego). Mieszano 25 minut w 60°C i ochłodzono do temperatury pokojowej. Surowy produkt wyizolowano, stosując chromatografię kolumnową na żelu krzemionkowym (eluent: toluen). Zebrano zieloną frakcję i zatężono do sucha. Pozostałość rozpuszczono w octanie etylu i przesączono. Rozpuszczalnik odparowano, a pozostałość przemyto izopropanolem i wysuszono pod silnie zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując zielone krystaliczne ciało stałe – prekatalizator **1g** (0,118 g, 37%).

$^1\text{H NMR}$ (C_6D_6 , 500 MHz): $\delta = 16,56$ (s, 1H), 7,38-7,35 (m, 1H), 7,28-7,25 (m, 2H), 7,14-7,11 (m, 1H), 7,03-7,00 (m, 1H), 6,65 (t, $J = 7,4$ Hz, 1H), 6,44 (d, $J = 8,3$ Hz, 1H), 4,66 (sept, $J = 6,0$ Hz, 1H), 3,77 (td, $J = 13,0$; 3,4 Hz, 2H), 3,21 (sept, $J = 6,4$ Hz, 2H), 2,50 (d, $J = 12,7$ Hz, 2H), 1,93 (s, 2H), 1,90-1,85 (m, 2H), 1,74 (d, $J = 6,1$ Hz, 6H), 1,70-1,60 (m, 2H), 1,43-1,34 (m, 2H), 1,16 (d, $J = 6,6$ Hz, 6H), 1,00 (s, 6H), 0,93 (d, $J = 6,4$ Hz, 6H) ppm.

Przykład XII

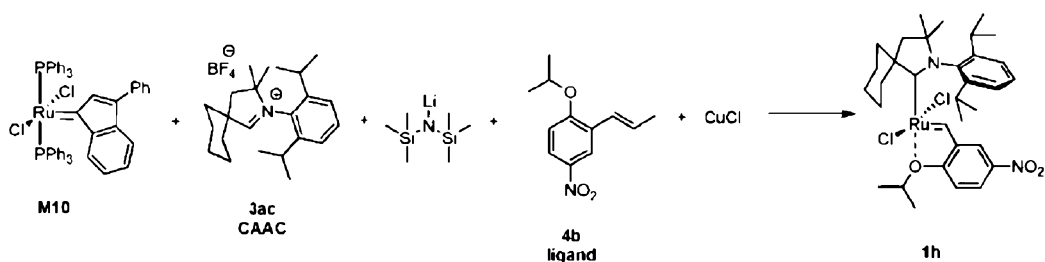
Sposób otrzymywania prekatalizatora **1g**; próba z zastosowaniem innej zasady do generowania karbenu CAAC – tutaj KHMDS.



Do soli CAAC **3ac** (1,65 g, 4,0 mmola, 2 równoważniki molowe) dodano suchy odtleniony toluen (12 ml) w atmosferze argonu. Mieszaninę ogrzano do temperatury 80°C i dodano roztwór KHMDS w toluenie (0,5 M, 8,0 ml, 4,0 mmola, 2 równoważniki molowe). Po 1 minucie dodano stały kompleks **M10** (1,77 g, 2,0 mmol, 1 równoważnik molowy). Po 2 minutach mieszaninę ochłodzono do temperatury 60°C. Dodano ligand benzylidenowy **4a** (0,423 g, 2,4 mmola, 1,2 równoważnika molowego) oraz CuCl (0,693 g, 7,0 mmola, 3,5 równoważnika molowego). Mieszano 25 minut w 60°C i ochłodzono do temperatury pokojowej. Surowy produkt wyizolowano, stosując chromatografię kolumnową na żelu krzemionkowym (eluent: toluen). Zebrano zieloną frakcję i zatężono do sucha. Pozostałość rozpuszczono w octanie etylu i przesączono. Rozpuszczalnik odparowano, a pozostałość przemyto izopropanolem i wysuszono pod silnie zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując zielone krystaliczne ciało stałe – prekatalizator **1g** (0,580 g, 45%). Porównanie z **Przykładem XI**.

Przykład XIII

Sposób otrzymywania prekatalizatora **1h** zawierającego benzyliden aktywowany grupą nitrową.



Do soli CAAC **3ac** (1,65 g, 4,0 mmola, 2 równoważniki molowe) dodano suchy odtleniony toluen (16 ml) w atmosferze argonu. Mieszaninę ogrzano do temperatury 80°C i dodano roztwór LiHMDS w toluenie (1 M, 4,0 ml, 4,0 mmola, 2 równoważniki molowe). Po 1 minucie dodano stały kompleks **M10** (1,77 g, 2,0 mmola, 1 równoważnik molowy). Po 2 minutach mieszaninę ochłodzono do temperatury 60°C. Dodano ligand benzylidenowy **4b** (0,531 g, 2,4 mmola, 1,2 równoważnika molowego) oraz CuCl (0,693 g, 7,0 mmola, 3,5 równoważnika molowego). Mieszano 25 minut w 60°C i ochłodzono do temperatury pokojowej. Surowy produkt wyizolowano, stosując chromatografię kolumnową na żelu krzemionkowym (eluent: toluen). Zebrano zieloną frakcję i zatężono do sucha. Pozostałość rozpuszczono w octanie etylu i przesączono. Rozpuszczalnik odparowano, a pozostałość przemyto izopropanolem i wysuszono pod silnie zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując zielone krystaliczne ciało stałe – prekatalizator **1h** (0,550 g, 40%).

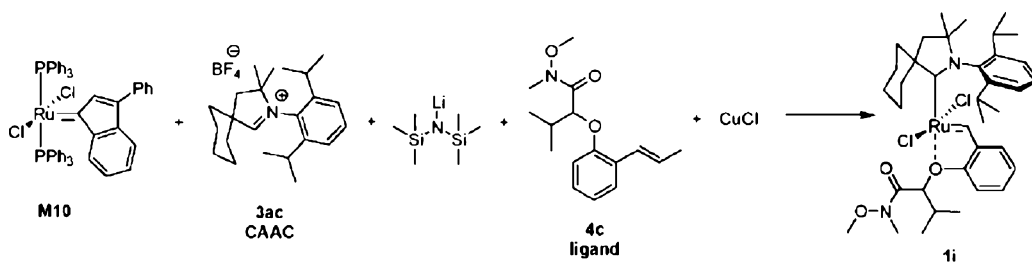
$^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2 , 500 MHz): δ = 16,42 (s, 1H), 8,44 (dd, J = 9,1; 2,7 Hz, 1H), 7,71 (t, J = 7,8 Hz, 1H), 7,65 (d, J = 2,7 Hz, 1H), 7,51 (d, J = 7,8 Hz, 2H), 7,10-7,07 (m, 1H), 5,25 (sept, J = 5,9 Hz, 1H), 3,30- 3,21 (m, 2H), 2,96 (sept, J = 6,6 Hz, 2H), 2,31 (s, 2H), 2,28-2,22 (m, 2H), 1,96-1,89 (m, 2H), 1,78 (d, J = 6,1 Hz, 6H), 1,60- 1,46 (m, 4H), 1,35 (s, 6H), 1,26 (d, J = 6,6 Hz, 6H), 0,64 (d, J = 6,4 Hz, 6H) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$ (CD_2Cl_2 , 125 MHz): δ = 288,9, 264,7, 157,5, 148,7, 143,3, 142,9, 136,7, 130,4, 126,5, 125,7, 118,4, 113,8, 79,0, 78,2, 62,8, 44,9, 35,3, 30,8, 28,9, 26,8, 26,1, 24,6, 23,6, 22,5 ppm.

HRMS-ESI obliczono dla $\text{C}_{33}\text{H}_{47}\text{N}_2\text{O}_3\text{Ru}$ [$\text{M}-2\text{Cl}+\text{H}$] $^+$: 621,2634; znaleziono: 621,2630.

Przykład XIV

Sposób otrzymywania prekatalizatora **1i** zawierającego benzyliden aktywowany grupą hydroksymową.



Do soli CAAC **3ac** (1,16 g, 2,8 mmola, 2 równoważniki molowe) dodano suchy odtleniony toluen (11 ml) w atmosferze argonu. Mieszaninę ogrzano do temperatury 80°C i dodano roztwór LiHMDS w toluenie (1 M, 2,8 ml, 2,8 mmola, 2 równoważniki molowe). Po 1 minucie dodano stały kompleks **M10** (1,24 g, 1,4 mmola, 1 równoważnik molowy). Po 2 minutach mieszaninę ochłodzono do temperatury 60°C. Dodano ligand benzylidenowy **4c** (0,466 g, 1,68 mmola, 1,2 równoważnika molowego) oraz CuCl (0,485 g, 4,9 mmola, 3,5 równoważnika molowego). Całość mieszano przez 5 minut w 60°C i ochłodzono do temperatury pokojowej. Surowy produkt wyizolowano, stosując chromatografię kolumnową na żelu krzemionkowym (eluent: toluen -> octan etylu/cykloheksan 3:7 v/v). Zebrano zieloną frakcję i zatężono do sucha. Pozostałość rozpuszczono w octanie etylu i przesączono. Rozpuszczalnik odparowano, a pozostałość rozpuszczono w minimalnej ilości chlorku metylenu i dodano *n*-heptan. Chlorek metylenu usuwano powoli na wyparce, otrzymane kryształy odsączono i przemyto niewielką ilością *n*-heptanu i wysuszono pod silnie zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując zielone krystaliczne ciało stałe – prekatalizator **1i** (0,324 g, 31%).

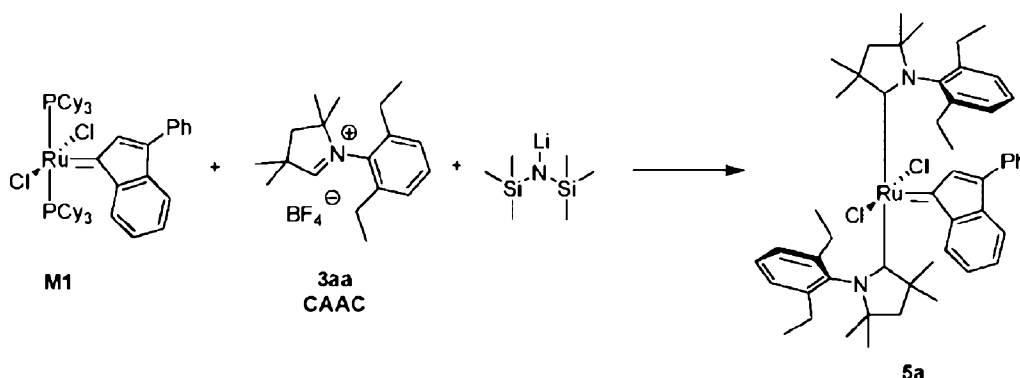
$^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2 , 500 MHz): δ = 16,74 (s, 1H), 7,62-7,55 (m, 1H), 7,48-7,38 (m, 2H), 7,28 (d, J = 7,7 Hz, 1H), 7,07 (d, J = 8,4 Hz, 1H), 6,93 (td, J = 7,4; 0,8 Hz, 1H), 6,84 (dd, J = 7,5; 1,7 Hz, 1H), 5,51 (d, J = 8,3 Hz, 1H), 3,73 (s, 3H), 3,35 (s, 3H), 3,16 (sept, J = 6,5 Hz, 1H), 2,80-2,70 (m, 2H), 2,65 (sept, J = 6,7 Hz, 1H), 2,22 (t, J = 6,3 Hz, 2H), 1,36 (s, 3H), 1,33 (s, 3H), 1,32-1,28 (m, 6H), 1,25 (s, 3H), 1,19 (dd, J = 15,4; 6,6 Hz, 6H), 0,98 (dd, J = 8,8; 6,8 Hz, 6H), 0,76 (d, J = 6,3 Hz, 3H), 0,57 (d, J = 6,4 Hz, 3H) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$ (CD_2Cl_2 , 125 MHz): δ = 299,3, 267,8, 169,1, 154,6, 148,8, 148,6, 145,1, 144,1, 137,8, 132,9, 130,2, 130,0, 129,7, 126,3, 126,0, 125,1, 124,2, 123,4, 113,4, 81,5, 79,5, 78,1, 62,3, 62,1, 58,3, 45,8, 45,5, 37,3, 35,5, 34,6, 32,5, 32,0, 31,7, 30,2, 29,9, 29,6, 29,1, 28,6, 27,5, 27,2, 26,5, 25,8, 25,6, 25,0, 24,8, 24,0, 22,4, 19,9, 18,3 ppm.

LRMS-ESI obliczono dla $\text{C}_{38}\text{H}_{57}\text{N}_2\text{O}_4\text{Ru}$ $[\text{M}-2\text{Cl}+\text{CH}_3\text{O}]^+$: 707,3; znaleziono: 707,3.

Przykład XV

Sposób otrzymywania związku przejściowego **5a** z prekursora pierwszej generacji **M1**.



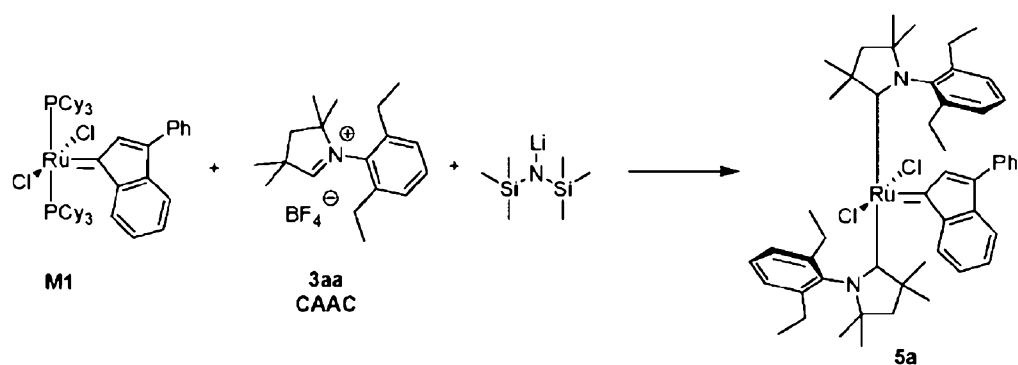
Do soli CAAC **3aa** (1,20 g, 3,48 mmola, 2 równoważniki molowe) dodano suchy odtleniony toluen (14 ml) w atmosferze argonu. Mieszaninę ogrzano do temperatury 80°C i dodano roztwór LiHMDS w toluenie (1M, 3,48 ml, 3,48 mmola, 2 równoważniki molowe). Po 1 minucie dodano stały kompleks **M1** (1,60 g, 1,74 mmola, 1 równoważnik molowy). Po 20 minutach mieszaninę ochłodzono do temperatury pokojowej. Mieszaninę reakcyjną przesączono przez niewielką ilość żelu krzemionkowego i przemyto tolueniem. Surowy produkt wyizolowano, stosując chromatografię kolumnową na żelu krzemionkowym (eluent: octan etylu/cykloheksan 1:9 v/v). Zebrano czerwoną frakcję i zateżono do sucha. Rozpuszczono w *n*-pentanie i powoli zateżano do sucha (podczas usuwania rozpuszczalnika produkt krystalizował). Otrzymano czerwone krystaliczne ciało stałe – związek przejściowy **5a** (1,07 g, 70%).

$^{13}\text{C NMR}$ (CD_2Cl_2 , 125 MHz): δ = 279,9, 278,5, 277,8, 276,2, 145,5, 144,1, 143,6, 143,5, 141,3, 141,1, 140,7, 140,2, 139,0, 138,6, 138,4, 137,9, 137,6, 134,3, 134,1, 130,6, 129,8, 129,4, 129,2, 128,2, 127,6, 127,4, 127,0, 126,9, 126,7, 125,7, 125,5, 124,9, 124,7, 116,5, 116,1, 81,3, 79,7, 61,5, 56,9, 56,4, 55,0, 34,7, 32,5, 32,0, 31,5, 31,0, 30,5, 30,3, 30,0, 29,9, 29,6, 29,2, 27,5, 27,4, 25,3, 25,2, 24,7, 22,9, 14,8, 14,7, 14,4, 13,5, 13,2, 12,9 ppm.

LRMS-ESI obliczono dla $\text{C}_{51}\text{H}_{64}\text{ClN}_2\text{Ru}$ $[\text{M}-\text{Cl}]^+$: 841,4; znaleziono: 841,4.

Przykład XVI

Sposób otrzymywania związku przejściowego **5a** z prekursora **M1** – próba z większą ilością soli CAAC **3aa** – tutaj 3 równoważniki molowe.

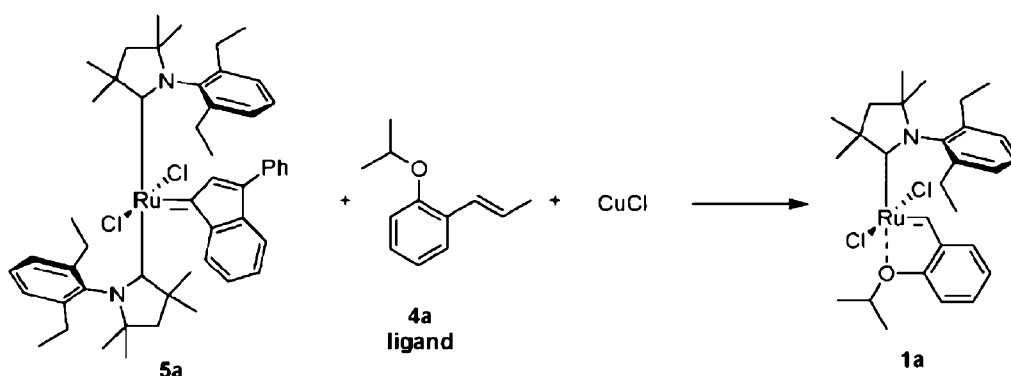


Do soli CAAC **3aa** (1,40 g, 4,05 mmola, 3 równoważniki molowe) dodano suchy odtleniony toluen (10 ml) w atmosferze argonu. Mieszaninę ogrzano do temperatury 80°C i dodano roztwór LiHMDS w toluenie (1 M, 4,05 ml, 4,05 mmola, 3 równoważniki molowe). Po 1 minucie dodano stały kompleks **M1** (1,25 g, 1,35 mmola, 1 równoważnik molowy). Po 5 minutach mieszaninę ochłodzono do temperatury pokojowej. Mieszaninę reakcyjną przesączono przez niewielką ilość żelu krzemionkowego i przemyto toluenem. Surowy produkt wyizolowano, stosując chromatografię kolumnową na żelu krzemionkowym (eluent: octan etylu/cykloheksan 1 : 9 v/v). Zebrano czerwoną frakcję i zatężono do sucha. Rozpuszczono w *n*-pentanie i powoli zatężano do sucha (podczas usuwania rozpuszczalnika produkt krystalizował). Otrzymano czerwone krystaliczne ciało stałe – związek przejściowy **5a** (1,02 g, 86%). Porównanie z **Przykładem XV**.

Przykład XVII

Sposób otrzymywania prekatalizatora **1a** – jednoetapowa procedura ze związku przejściowego.

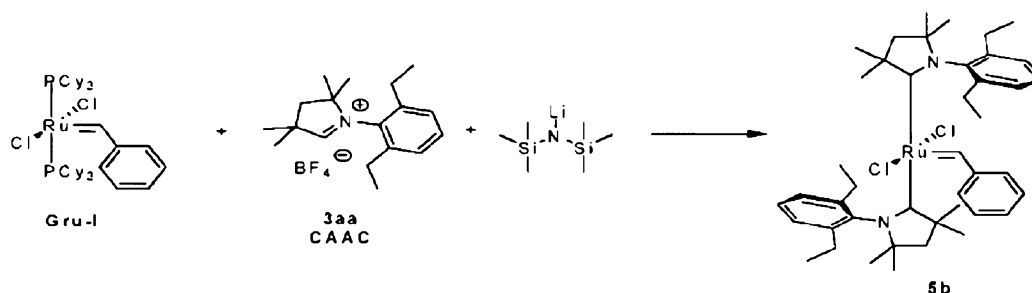
5a.



Do roztworu związku przejściowego **5a** (0,948 g, 1,08 mmola, 1 równoważnik molowy) w suchym odtlenionym toluenie (10 ml) w temperaturze 60°C dodano liganda benzyldenowego **4a** (0,228 g, 1,29 mmola, 1,2 równoważnika molowego) i CuCl (0,214 g, 2,16 mmola, 2 równoważniki molowe). Mieszano 30 minut i ochłodzono do temperatury pokojowej. Surowy produkt wyizolowano, stosując chromatografię kolumnową na żelu krzemionkowym (eluent: toluen). Zebrano zieloną frakcję i zatężono do sucha. Pozostałość rozpuszczono w octanie etylu i przesączono. Rozpuszczalnik odparowano, a pozostałość przemyto izopropanolem i wysuszono pod silnie zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując zielone krystaliczne ciało stałe – prekatalizator **1a** (0,390 g, 62%).

Przykład XVIII

Sposób otrzymywania związku przejściowego **5b** z prekursora pierwszej generacji **Gru-I**.



Do soli CAAC **3aa** (2,76 g, 8,0 mmola, 2 równoważniki molowe) dodano suchy odtleniony toluen (32 ml) w atmosferze argonu. Mieszaninę ogrzano do temperatury 80°C i dodano roztwór LiHMDS w toluenie (1 M, 8,0 ml, 8,0 mmola, 2 równoważniki molowe). Po 2 minutach dodano stały kompleks **Gru-I** (3,29 g, 4,0 mmola, 1 równoważnik molowy). Po 25 minutach mieszaninę ochłodzono do temperatury pokojowej. Mieszaninę reakcyjną przesączono przez niewielką ilość żelu krzemionkowego i przemyto tolueniem. Surowy produkt wyizolowano, stosując chromatografię kolumnową na żelu krzemionkowym (eluent: octan etylu/cykloheksan 1 : 9 v/v). Zebrano brązową frakcję i zatężono do sucha.

Rozpuszczono w *n*-pentanie i powoli zatężano (podczas usuwania rozpuszczalnika produkt krystalizował). Odsączono i przemyto zimnym *n*-pentanem. Otrzymano brązowe krystaliczne ciało stałe – związek przejściowy **5b** (1,55 g, 50%).

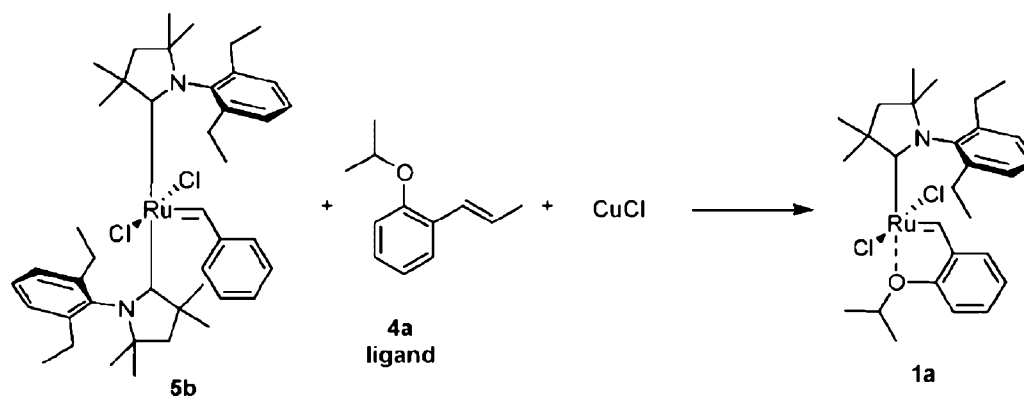
Mieszanina izomerów A : B = 3,2 : 1. Ze względu na bardzo złożone widmo ¹H NMR podano jedynie charakterystyczne przesunięcia protonów benzyliidenowych: izomer A: singlet 17,60 ppm, izomer B: singlet 18,52 ppm (CD₂Cl₂).

¹³C NMR (CD₂Cl₂, 125 MHz): δ = 283,7, 280,0, 279,9, 278,7, 150,6, 148,3, 143,7, 143,1, 141,6, 141,0, 139,7, 139,0, 138,3, 132,5, 131,7, 131,3, 129,7, 128,5, 128,4, 127,7, 127,5, 127,4, 127,3, 127,2, 125,5, 125,1, 124,8, 81,0, 79,5, 79,4, 59,0, 56,7, 56,1, 53,7, 53,4, 32,3, 31,7, 31,1, 30,9, 30,6, 30,2, 29,6, 29,0, 28,5, 28,2, 27,3, 27,1, 25,7, 25,4, 24,4, 22,9, 15,2, 14,9, 14,5, 14,4, 12,5, 12,4 ppm.

LRMS-ESI obliczono dla C₄₃H₆₀ClN₂RU [M-Cl]⁺: 741,3; znaleziono: 741,3.

Przykład XIX

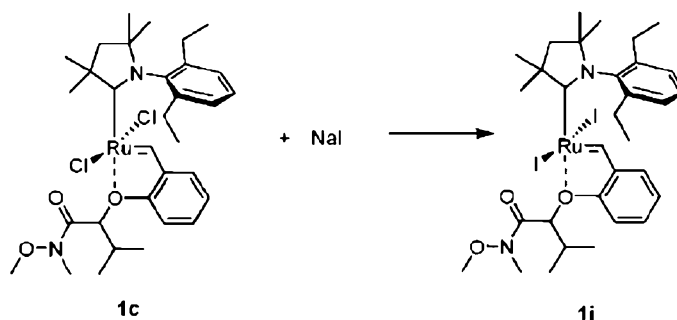
Sposób otrzymywania prekatalizatora **1a** ze związku przejściowego **5b**.



Do roztworu związku przejściowego **5b** (0,801 g, 1,03 mmola, 1 równoważnik molowy) w suchym odtlenionym toluenie (10 ml) w temperaturze 60°C dodano liganda benzyliidenowego **4a** (0,217 g, 1,23 mmola, 1,2 równoważnika molowego) i CuCl (0,204 g, 2,06 mmola, 2 równoważniki molowe). Mieszano 10 minut i ochłodzono do temperatury pokojowej. Surowy produkt wyizolowano, stosując chromatografię kolumnową na żelu krzemionkowym (eluent: toluen). Zebrano zieloną frakcję i zatężono do sucha. Pozostałość rozpuszczono w octanie etylu i przesączono. Rozpuszczalnik odparowano, a pozostałość przemyto izopropanolem i wysuszono pod silnie zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując zielone krystaliczne ciało stałe – prekatalizator **1a** (0,385 g, 65%).

Przykład XX

Sposób otrzymywania prekatalizatora 1j zawierającego benzyliden aktywowany grupą hydroksamową oraz ligandy jodkowe.



Do zawiesiny jodku sodu (1,04 g, 6,97 mmola, 30 równoważników molowych) w acetonie (2,3 ml) dodano stały prekatalizator **1c** (0,158 g, 0,232 mmola, 1 równoważnik molowy). Całość mieszano w temperaturze pokojowej przez 3 godziny, a następnie zateżono do sucha. Pozostałość rozpuszczono w chlorku metylenu i usunięto sole nieorganiczne przez filtrację. Pozostałość przesączono przez niewielką ilość żelu krzemionkowego (eluent octan etylu / cykloheksan 3 : 7 v/v). Rozpuszczalnik odparowano, a pozostałość rozpuszczono w minimalnej ilości chlorku metylenu i dodano *n*-heptan. Chlorek metylenu usuwano powoli na wyparce, otrzymane kryształy odsączono i przemyto niewielką ilością *n*-heptanu i wysuszono pod silnie zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując zielone krystaliczne ciało stałe **1j** (0,178 g, 89%).

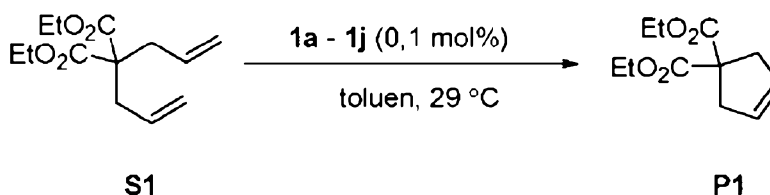
$^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2 , 500 MHz): δ = 15,83 (s, 1H), 7,60 (dt, J = 8,7; 4,6 Hz, 1H), 7,57-7,52 (m, 1H), 7,47- 7,44 (m, 1H), 7,42-7,38 (m, 1H), 7,03 (d, J = 8,3 Hz, 1H), 6,95 (d, J = 4,5 Hz, 2H), 5,50 (d, J = 7,7 Hz, 1H), 3,87 (s, 3H), 3,41 (s, 3H), 3,24 (dq, j = 15,1; 7,5 Hz, 1H), 2,80-2,62 (m, 3H), 2,44-2,36 (m, 4H), 2,24- 2,20 (m, 1H), 2,15 (s, 3H), 2,14-2,10 (m, 1H), 1,35 (s, 3H), 1,26 (s, 3H), 1,20 (t, J = 7,4 Hz, 3H), 1,04 (dd, J = 7,0; 5,3 Hz, 6H), 0,94 (t, J = 7,4 Hz, 3H) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$ (CD_2Cl_2 , 125 MHz): δ = 306,5, 271,3, 170,8, 155,0, 146,3, 144,1, 143,7, 140,3, 130,2, 129,0, 12,3, 127,0, 123,8, 123,3, 113,6, 80,9, 78,4, 62,5, 55,7, 53,2, 35,2, 34,8, 33,4, 32,6, 30,0, 29,5, 27,2, 26,7, 20,8, 18,6, 15,5, 15,3 ppm.

HRMS-ESI obliczono dla $\text{C}_{32}\text{H}_{46}\text{I}\text{N}_2\text{O}_3\text{RU}$ [M^-]: 735,1600; znaleziono: 735,1636.

Przykład XXI

Zastosowanie prekatalizatorów **1a-1j** w reakcjach metatezy zamknięcia pierścienia (RCM) diallilomalonianu dietylu **S1** prowadząca do związku pierścieniowego **P1**.



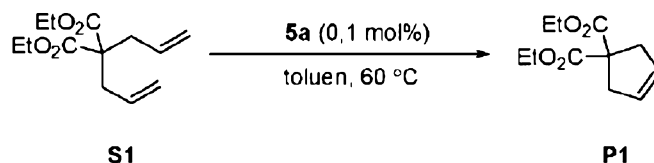
Do roztworu diallilomalonianu dietylu **S1** (120,1 mg, 0,5 mmola) w suchym odtlenionym toluenie (5 ml) w temperaturze 29°C dodano roztwór odpowiedniego prekatalizatora (**1a-1j**), 0,1 mol % w suchym odtlenionym toluenie (50 μl). Mieszano w atmosferze argonu. W określonych interwałach czasowych pobierano próbki 0,1 ml mieszaniny reakcyjnej, do których dodano kroplę eteru etylowo-winylowego w celu dezaktywacji katalizatora. Konwersję substratu w funkcji czasu określono badając pobrane próbki za pomocą chromatografii gazowej. Podsumowanie przedstawiono w Tabeli 1.

T a b e l a 1. Konwersja DEDAM w funkcji czasu

Czas (min.)	Konwersja (%)									
	1a	1b	1c	1d	1e	1f	1g	1h	1i	1j
5	6	10	67	6	9	80	-	-	-	5
10	19	32	87	16	31	94	-	-	-	20
20	43	63	95	38,5	71	98	-	-	-	47
30	62	76	97	54	86	99	-	-	--	60
45	77	85	98	68	93	99,5	-	-	-	71
60	84	90	98,5	77	95	99,5	-	-	-	77
120	92	95	99	88	98	99,5	-	-	-	86
180	-	-	-	91	99	99,6	2,3	5	30	89

Przykład XXII

Zastosowanie prekatalizatora **5a** w reakcjach metatezy zamknięcia pierścienia (RCM) diallilomalonianu dietylu **S1** prowadząca do związku pierścieniowego **P1**.



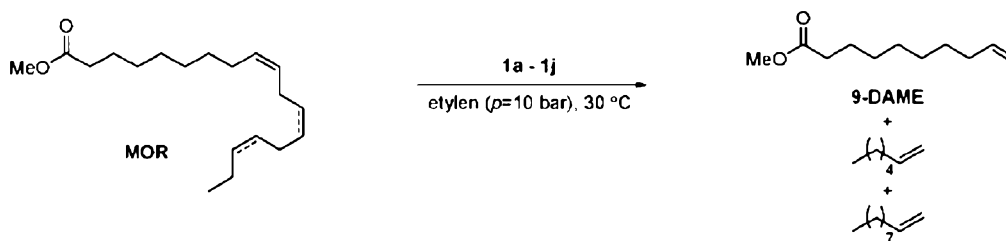
Do roztworu diallilomalonianu dietylu **S1** (480,6 mg, 2,0 mmola) w suchym odtlenionym toluenie (20 ml) w temperaturze °C dodano roztwór prekatalizatora **5a** (1,75 mg, 0,002 mmola, 0,1 mol %) w suchym odtlenionym toluenie (50 µl). W przypadku reakcji ze zmiataczem karbenu CAAC do mieszaniny reakcyjnej dodano CuCl (1,98 mg, 0,02 mmola). Całość mieszano w atmosferze argonu. W określonych interwałach czasowych pobierano próbki 0,1 ml mieszaniny reakcyjnej, do których dodano kroplę eteru etylowo winylowego w celu dezaktywacji katalizatora. Konwersję reakcji w funkcji czasu określono, bądając pobrane próbki za pomocą chromatografii gazowej. Podsumowanie przedstawiono w Tabeli 2.

T a b e l a 2. Konwersja DEDAM w funkcji czasu przy użyciu związku przejściowego **5a**

Czas (min.)	Konwersja (%)	
	5a	5a + CuCl
15	7	>99
30	10	-
60	27	-
120	78	-
240	88	-
360	95	-

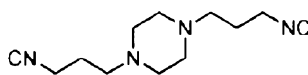
Przykład XXIII

Zastosowanie prekatalizatorów **1a–1j** w reakcjach etenolizy estrów metylowych kwasów tłuszczowych pochodzących z transestryfikacji oleju rzepakowego (**MOR**).



Do reakcji użyto mieszaninę estrów metylowych kwasów tłuszczowych pochodzących z transestryfikacji oleju rzepakowego (**MOR**) o składzie: około 61% oleinianu metylu, około 21% estru metylowego kwasu linolowego, około 10% estru kwasu α -linolenowego, około 7% estrów metylowych nasyconych kwasów tłuszczowych w tym około 4% palmitynianu metylu i około 2% stearynianu metylu.

Do odgazowanego **MOR** (610 g) ochłodzonego do temperatury 0°C dodano roztwór katalizatora (0,052 mmola) w suchym odtlenionym toluenie (5 ml). Mieszaninę przetłoczono próżniowo do autoklawu i mieszano 2 godziny w temperaturze 30°C pod ciśnieniem 10 barów etylenu. Po 2 godzinach reakcję przerwano i do mieszaniny reakcyjnej dodano 6 ml 0,1 M roztworu związku **SnachCat** [CAS: 51641-96-4] w celu dezaktywacji katalizatora.

**SnachCat**

Próbki badano przy pomocy chromatografii gazowej. Konwersję określono, stosując palmitynian metylu jako wzorzec wewnętrzny.

Mieszaniny reakcyjne uzyskane w reakcjach katalizowanych **1d** i **1e** po przesączeniu przez ciekłą warstwę silikażelu poddano destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem, uzyskując odpowiednio 173 g i 179 g estru metylowego kwasu 9-dekenowego (**9-DAME**).

Konwersję oraz udział procentowy (powierzchnia GC) estru metylowego kwasu 9-dekenowego (**9-DAME**) podano w Tabeli 3.

T a b e l a 3. Konwersja MOR w reakcji etenolizy z udziałem prekatalizatorów 1a–1i

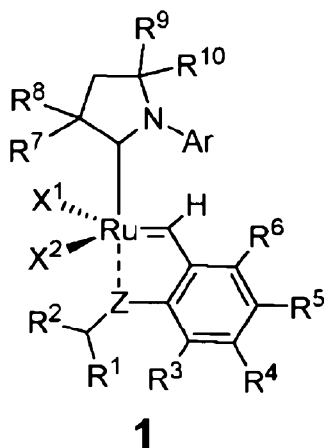
Prekatalizator	Konwersja (%)	Udział procentowy 9-DAME (%) w mieszaninie reakcyjnej wg GC	Wyzolowany 9-DAME (g)
1a	77	25	-
1b	71	23	-
1c	69	21	-
1d	83	31	173
1e	79	29	179
1j	27	8	-
1i	21	5 (reakcja prowadzona w temp. 40°C)	-

Projekt prowadzący do tego zgłoszenia patentowego otrzymał finansowanie z funduszy Unii Europejskiej w programie badań i innowacji Horyzont 2020 w ramach umowy grantu Nr 635405.

„The project leading to this application has received funding from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme under grant agreement No 635405”.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania związku o wzorze 1,



w którym:

X¹ i X² oznaczają ligand anionowy wybrany niezależnie z grupy obejmującej atomy fluorowca; Z oznacza atom O;

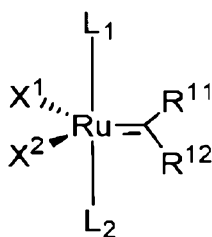
Ar oznacza aryl C₆-C₂₀, który jest podstawiony atomami wodoru lub przez co najmniej jeden alkil C₁-C₁₂, alkoksyl C₁-C₁₂, lub atom fluorowca;

R¹ i R² oznaczają niezależnie atom wodoru, alkil C₁-C₂₅, alkoksyl C₁-C₂₅, alkenyl C₂-C₂₅, aryl C₆-C₂₀, aryloksyl C₆-C₂₄, grupę -COOR^{'''}, -CONR^{'''}₂, -COR^{'''}, -CON(OR^{'''})(R^{'''}) przy czym R^{'''} oznacza alkil C₁-C₁₂, cykloalkil C₃-C₁₂, alkenyl C₂-C₁₂, aryl C₆-C₂₀, które są ewentualnie podstawione przez co najmniej jeden alkil C₁-C₁₂, alkoksyl C₁-C₁₂, aryloksyl C₆-C₂₄, lub atom fluorowca, lub R¹ i R² mogą być ze sobą połączone z wytworzeniem układu cyklicznego C₄-C₁₀ lub policyklicznego C₅-C₁₂;

R³, R⁴, R⁵, R⁶ oznaczają niezależnie atom wodoru, alkil C₁-C₂₅, alkoksyl C₁-C₂₅, lub alkenyl C₂-C₂₅, -OR^a, -SO₂R^a, -NO₂, -COOR^a, -CONR^a₂, -NR^aC(O)R^a, -COR^a, w których to grupach R^a oznacza alkil C₁-C₅, aryl C₆-C₂₄, aralkil C₇-C₂₄, przy czym podstawniki R³, R⁴, R⁵, R⁶ mogą być ze sobą połączone z wytworzeniem układu cyklicznego C₄-C₁₀ lub policyklicznego C₅-C₁₂;

R⁷, R⁸, R⁹, i R¹⁰ oznaczają niezależnie atom wodoru, alkil C₁-C₂₅, cykloalkil C₃-C₁₂, aryl C₆-C₂₀, aralkil C₇-C₂₄, które są ewentualnie podstawione przez co najmniej jeden alkil C₁-C₁₂, alkoksyl C₁-C₁₂, aryloksyl C₆-C₂₄, lub atom fluorowca, przy czym R⁷ może być połączony z R⁸, tworząc układ cykliczny;

znamienny tym, że alkilidenowy kompleks rutenu o wzorze 2,



2

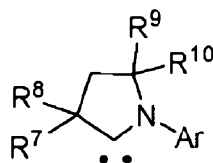
w którym:

L^1 , L^2 oznaczają ligand obojętny $P(R^b)_3$, w którym każdy podstawnik R^b oznacza niezależnie alkil C_1-C_{12} , cykloalkil C_3-C_{12} , aryl C_6-C_{20} , aralkil C_7-C_{24} , przy czym dwa podstawniki R^b mogą łączyć się ze sobą tworząc pierścień cykloalkilowy zawierający w pierścieniu atom fosforu; X^1 , X^2 oznaczają ligand anionowy wybrany niezależnie z grupy obejmującej aniony halogenkowe,

R^{11} , R^{12} oznaczają niezależnie atom wodoru, atom fluorowca, alkil C_1-C_{25} , cykloalkil C_3-C_7 , alkenyl C_2-C_{25} , cykloalkenyl C_3-C_{25} , alkinyl C_2-C_{25} cykloalkinyl C_3-C_{25} alkoksyl C_1-C_{25} aryloksyl C_6-C_{24} , aryl C_6-C_{24} , aralkil C_7-C_{24} ;

przy czym podstawniki R^{11} i R^{12} mogą być połączone ze sobą tworząc pierścień wybrany z grupy obejmującej cykloalkil C_3-C_7 , cykloalkenyl C_3-C_{25} , cykloalkinyl C_3-C_{25} , aryl C_6-C_{24} , który może być podstawiony niezależnie jednym i/lub więcej podstawnikami wybranymi z grupy obejmującej atom wodoru, atom fluorowca, alkil C_1-C_{25} , alken C_2-C_{25} , cykloalkil C_3-C_7 , alkenyl C_2-C_{25} , cykloalkenyl C_3-C_{25} , alkinyl C_2-C_{25} , cykloalkinyl C_3-C_{25} , alkoksyl C_1-C_{25} , aryloksyl C_6-C_{24} , aryl C_6-C_{24} , aralkil C_7-C_{24} ,

poddaje się reakcji z karbenem o wzorze **3**,



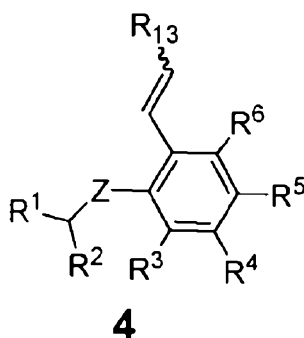
3

w którym:

Ar oznacza aryl C_6-C_{20} , który jest podstawiony atomami wodoru lub przez co najmniej jeden alkil C_1-C_{12} , alkoksyl C_1-C_{12} , aryloksyl C_6-C_{24} , lub atom fluorowca;

R^7 , R^8 , R^9 , i R^{10} oznaczają niezależnie atom wodoru lub alkil C_1-C_{25} , cykloalkil C_3-C_{12} , alkenyl C_2-C_{12} , aryl C_6-C_{20} , aralkil C_7-C_{24} , które są ewentualnie podstawione przez co najmniej jeden alkil C_1-C_{12} , alkoksyl C_1-C_{12} , aryloksyl C_6-C_{24} , lub atom fluorowca, przy czym R^7 może być połączony z R^8 , tworząc układ cykliczny;

powstałą w ten sposób mieszaninę reakcyjną kontaktuje się następnie ze związkiem o wzorze **4**,



w którym:

Z oznacza atom O;

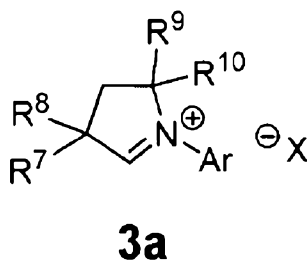
R¹ i R², oznaczają niezależnie atom wodoru, alkil C₁-C₂₅, alkoksyl C₁-C₂₅, alkenyl C₂-C₂₅, aryl C₆-C₂₀, aryloksyl C₆-C₂₄, grupę -COOR^m, -CONR^m₂, -CHO, -COR^m, -CON(OR^m)(R^m), w których R^m oznacza alkil C₁-C₁₂, cykloalkil C₃-C₁₂, alkenyl C₂-C₁₂, aryl C₆-C₂₀, które są ewentualnie podstawione przez co najmniej jeden alkil C₁-C₁₂, alkoksyl C₁-C₁₂, aryloksyl C₆-C₂₄, lub atom fluorowca, lub R¹ i R² mogą być ze sobą połączone z wytworzeniem układu cyklicznego C₄-C₁₀ lub policyklicznego C₅-C₁₂;

R³, R⁴, R⁵, R⁶ oznaczają niezależnie atom wodoru, alkil C₁-C₂₅, alkoksyl C₁-C₂₅, lub alkenyl C₂-C₂₅, grupę (-OR^a), -SO₂R^a, -NO₂, -COOR^a, -CONR^a₂, -NR^aC(O)R^a, -COR^a, w których to grupach R^a oznacza alkil C₁-C₅, aryl C₆-C₂₄, aralkil C₇-C₂₄, przy czym podstawniki R³, R⁴, R⁵, R⁶ mogą być ze sobą połączone z wytworzeniem układu cyklicznego C₄-C₁₀ lub policyklicznego C₅-C₁₂;

R¹³ oznacza atom wodoru, alkil C₁-C₂₅, alkoksyl C₁-C₂₅, alkenyl C₂-C₂₅, aryl C₆-C₂₀, aryloksyl C₆-C₂₄;

w obecności chlorku miedzi (I) z wytworzeniem związku o wzorze 1.

2. Sposób wytwarzania związku o wzorze 1 według zastrz. 1, **znamienny tym**, że karbeny o wzorze 3 dostarcza się do środowiska reakcji przez ich generowanie *in situ* z odpowiednich prekursorów karbenów, soli CAAC o wzorze 3a,



w którym:

Ar oznacza aryl C₆-C₂₀, który jest podstawiony atomami wodoru lub przez co najmniej jeden alkil C₁-C₁₂, alkoksyl C₁-C₁₂, aryloksyl C₆-C₂₄, lub atom fluorowca;

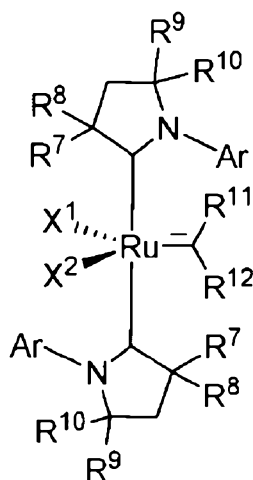
R⁷, R⁸, R⁹ i R¹⁰ oznaczają niezależnie atom wodoru lub alkil C₁-C₂₅, cykloalkil C₃-C₁₂, alkenyl C₂-C₁₂, aryl C₆-C₂₀, aralkil C₇-C₂₄, które są ewentualnie podstawione przez co najmniej jeden alkil C₁-C₁₂, alkoksyl C₁-C₁₂, aryloksyl C₆-C₂₄, lub atom fluorowca, przy czym R⁷ może być połączony z R⁸, tworząc układ cykliczny;

X⁻ oznacza anion halogenkowy, lub BF₄⁻, PF₆⁻, ClO₄⁻, CF₃SO₂O⁻;

w którym to generowaniu kontaktuje się związek o wzorze 3a z odpowiednią zasadą wybraną spośród *N,N'*-bis(trimetylosililo)amidku potasu, *N,N'*-bis(trimetylosililo)amidku litu, *N,N'*-bis(trimetylosililo)amidku sodu, *tert*-amylanu potasu, *tert*-butanolanu potasu, wodoroku sodu.

3. Sposób wytwarzania związku o wzorze 1 według zastrz. 2, **znamienny tym**, że karbeny o wzorze 3 dostarcza się do środowiska reakcji przez ich generowanie *in situ* z odpowiednich prekursorów karbenów o wzorze 3a, które kontaktuje się z zasadą będącą *N,N'*-bis(trimetylosililo)amidkiem metalu alkalicznego.

4. Sposób wytwarzania związku o wzorze **1** według zastrz. 1–3, **znamienny tym**, że alkilidenny kompleks rutenu o wzorze **2** poddaje się reakcji z karbenem o wzorze **3** z wytworzeniem związku przejściowego o wzorze **5**,



5

w którym:

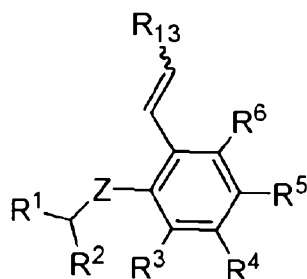
X¹ i X² oznaczają ligand anionowy wybrany niezależnie z grupy obejmującej atomy fluorowca, Ar oznacza aryl C₆-C₂₀, który jest podstawiony atomami wodoru lub przez co najmniej jeden alkil C₁-C₁₂, alkoksyl C₁-C₁₂, aryloksyl C₆-C₂₄, lub atom fluorowca;

R⁷, R⁸, R⁹, i R¹⁰ oznaczają niezależnie atom wodoru lub alkil C₁-C₂₅, cykloalkil C₃-C₁₂, aryl C₆-C₂₀, aralkil C₇-C₂₄, które są ewentualnie podstawione przez co najmniej jeden alkil C₁-C₁₂, alkoksyl C₁-C₁₂, aryloksyl C₆-C₂₄, lub atom fluorowca, R⁷ może być połączony z R⁸, tworząc układ cykliczny;

R¹¹, R¹² oznaczają niezależnie atom wodoru, atom fluorowca, alkil C₁-C₂₅, cykloalkil C₃-C₇, alkenyl C₂-C₂₅, cykloalkenyl C₃-C₂₅, alkinył C₂-C₂₅ cykloalkinył C₃-C₂₅, alkoksyl C₁-C₂₅, aryloksyl C₆-C₂₄, aryl C₆-C₂₄, aralkil C₇-C₂₄;

przy czym podstawniki R¹¹ i R¹² mogą być połączone ze sobą tworząc pierścień wybrany z grupy obejmującej cykloalkil C₃-C₇, cykloalkenyl C₃-C₂₅, cykloalkinył C₃-C₂₅, aryl C₆-C₂₄, który może być podstawiony niezależnie jednym i/lub więcej podstawnikami wybranymi z grupy obejmującej atom wodoru, atom fluorowca, alkil C₁-C₂₅, alken C₂-C₂₅, cykloalkil C₃-C₇, alkenyl C₂-C₂₅, cykloalkenyl C₃-C₂₅, alkinył C₂-C₂₅, cykloalkinył C₃-C₂₅, alkoksyl C₁-C₂₅, aryloksyl C₆-C₂₄, aryl C₆-C₂₄, aralkil C₇-C₂₄;

który następnie kontaktuje się ze związkiem o wzorze **4**,



4

w którym:

Z oznacza atom O,

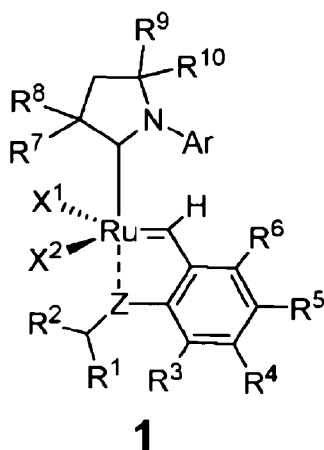
R^1 i R^2 , oznaczają niezależnie atom wodoru, alkil C_1-C_{25} , alkoksyl C_1-C_{25} , alkenyl C_2-C_{25} , aryl C_6-C_{20} , aryloksyl C_6-C_{24} , grupę $-COOR^m$, $-CONR^m_2$, $-CHO$, $-COR^m$, $-CON(OR^m)(R^m)$, w których R^m oznacza alkil C_1-C_{12} , cykloalkil C_3-C_{12} , alkenyl C_2-C_{12} , aryl C_6-C_{20} , które są ewentualnie podstawione przez co najmniej jeden alkil C_1-C_{12} , alkoksyl C_1-C_{12} , aryloksyl C_6-C_{24} , lub atom fluorowca, lub R^1 i R^2 mogą być ze sobą połączone z wytworzeniem układu cyklicznego C_4-C_{10} lub policyklicznego C_5-C_{12} ;

R^3 , R^4 , R^5 , R^6 oznaczają niezależnie atom wodoru, alkil C_1-C_{25} , alkoksyl C_1-C_{25} , lub alkenyl C_2-C_{25} , $(-OR^a)$, $-SO_2R^a$, $-NO_2$, $-COOR^a$, $-CONR^a_2$, $-NR^aC(O)R^a$, $-COR^a$, w których to grupach R^a oznacza alkil C_1-C_5 , aryl C_6-C_{24} , aralkil C_7-C_{24} , przy czym podstawniki R^3 , R^4 , R^5 , R^6 mogą być ze sobą połączone z wytworzeniem układu cyklicznego C_4-C_{10} lub policyklicznego C_5-C_{12} ;

R^{13} oznacza atom wodoru, alkil C_1-C_{25} , alkoksyl C_1-C_{25} , alkenyl C_2-C_{25} , aryl C_6-C_{20} , aryloksyl C_6-C_{24} , lub atom fluorowca;

w obecności zmiatacza liganda fosfinowego PR^b_3 i/lub liganda CAAC, którym jest chlorek miedzi (I) z wytworzeniem związku o wzorze 1.

5. Sposób wytwarzania związku o wzorze 1 według któregośkolwiek z zastrz. 1–4, **znamienny tym**, że wszystkie etapy reakcji przeprowadza się w rozpuszczalniku polarnym i/lub niepolarnym, korzystnie w węglowodorach alifatycznych lub aromatycznych, w czasie od 1 minuty do 24 godzin.
6. Związek o wzorze 1,



w którym

X^1 i X^2 oznaczają ligand anionowy wybrany niezależnie z grupy obejmującej atomy fluorowca; Z oznacza atom O;

Ar oznacza aryl C_6-C_{20} , który jest podstawiony atomami wodoru lub ewentualnie jest podstawiony przez co najmniej jeden alkil C_1-C_{12} , alkoksyl C_1-C_{12} , aryloksyl C_6-C_{24} lub atom fluorowca;

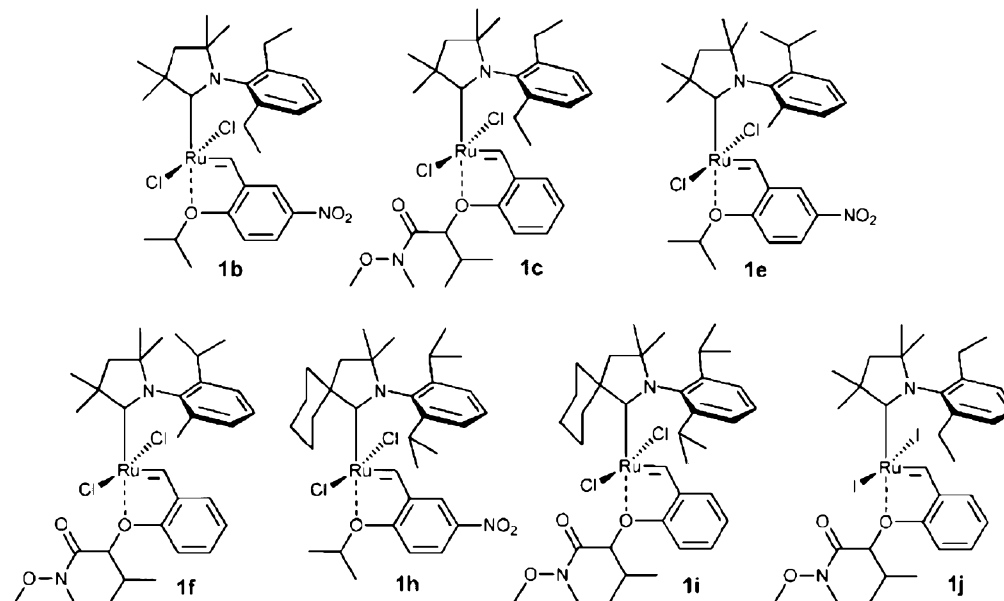
R^1 i R^2 oznaczają niezależnie atom wodoru, alkil C_1-C_{25} , alkoksyl C_1-C_{25} , alkenyl C_2-C_{25} , aryl C_6-C_{20} , aryloksyl C_6-C_{24} , grupę $-COOR^m$, $-CONR^m_2$, $-COR^m$, $-CON(OR^m)(R^m)$, w których R^m oznacza alkil C_1-C_{12} , cykloalkil C_3-C_{12} , alkenyl C_2-C_{12} , aryl C_6-C_{20} , które są ewentualnie podstawione przez co najmniej jeden alkil C_1-C_{12} , alkoksyl C_1-C_{12} , aryloksyl C_6-C_{24} , lub atom fluorowca, lub R^1 i R^2 mogą być ze sobą połączone z wytworzeniem układu cyklicznego C_4-C_{10} lub policyklicznego C_5-C_{12} ;

R^3 , R^4 , R^5 , R^6 oznaczają niezależnie atom wodoru, $-NO_2$, $-COOR^a$, $-COR^a$, w których to grupach R^a oznacza alkil C_1-C_5 , aryl C_6-C_{24} , aralkil C_7-C_{24} ;

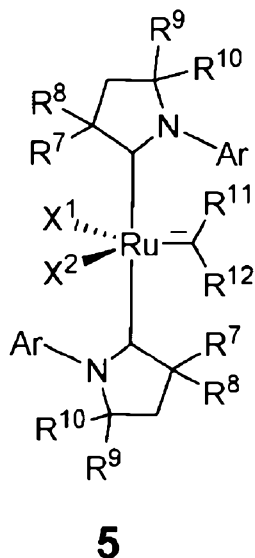
przy czym jeśli R^1 i R^2 oznaczają grupę $-CH_3$ to przynajmniej jeden podstawnik spośród R^3 , R^4 , R^5 , R^6 nie oznacza atomu wodoru;

R^7 , R^8 , R^9 , i R^{10} oznaczają niezależnie atom wodoru lub alkil C_1-C_{25} , cykloalkil C_3-C_{12} , aryl C_5-C_{20} , aralkil C_7-C_{24} , które są ewentualnie podstawione przez co najmniej jeden alkil C_1-C_{12} , alkoksyl C_1-C_{12} , aryloksyl C_6-C_{24} , lub atom fluorowca, przy czym R^7 może być połączony z R^8 , tworząc układ cykliczny.

7. Związek według zastrz. 6, o budowie reprezentowanej wzorem wybranym spośród takich jak **1b**, **1c**, **1e**, **1f**, **1h**, **1i** i **1j**:



8. Związek o wzorze **5**,



w którym:

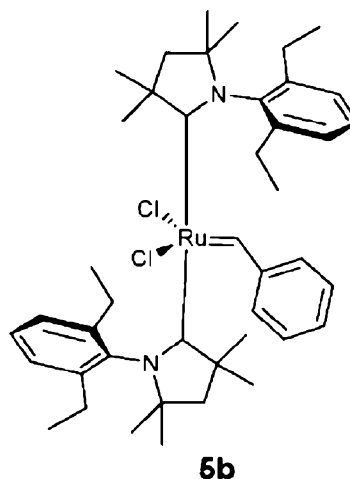
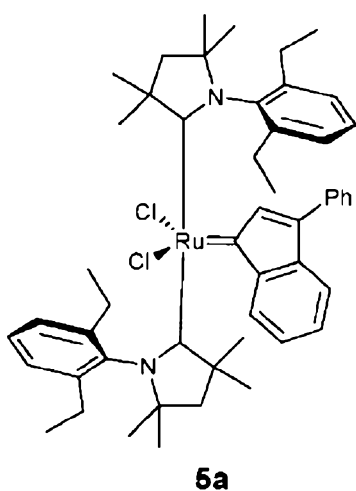
X^1 i X^2 oznaczają ligand anionowy wybrany niezależnie z grupy obejmującej atomy fluorowca, Ar oznacza aryl C_6-C_{20} , który jest podstawiony atomami wodoru lub przez co najmniej jeden alkil C_1-C_{12} , alkoksyl C_1-C_{12} , aryloksyl C_6-C_{24} , lub atom fluorowca;

R^7 , R^8 , R^9 , i R^{10} oznaczają niezależnie atom wodoru lub alkil C_1-C_{25} , cykloalkil C_3-C_{12} , aryl C_6-C_{20} , aralkil C_7-C_{24} , które są ewentualnie podstawione przez co najmniej jeden alkil C_1-C_{12} , alkoksyl C_1-C_{12} , aryloksyl C_6-C_{24} , lub atom fluorowca, R^7 może być połączony z R^8 , tworząc układ cykliczny;

R^{11} , R^{12} oznaczają niezależnie atom wodoru, atom fluorowca, alkil C_1-C_{25} , cykloalkil C_3-C_7 , alkenyl C_2-C_{25} , cykloalkenyl C_3-C_{25} , alkinyl C_2-C_{25} cykloalkinyl C_3-C_{25} , alkoksyl C_1-C_{25} , aryloksyl C_6-C_{24} , aralkil C_7-C_{24} ;

przy czym podstawniki R^{11} i R^{12} mogą być połączone ze sobą tworząc pierścień wybrany z grupy obejmującej cykloalkil C_3-C_7 , cykloalkenyl C_3-C_{25} , cykloalkinyl C_3-C_{25} , aryl C_6-C_{24} , który może być podstawiony niezależnie jednym i/lub więcej podstawnikami wybranymi z grupy obejmującej atom wodoru, atom fluorowca, alkil C_1-C_{25} , alken C_2-C_{25} , cykloalkil C_3-C_7 , alkenyl C_2-C_{25} , cykloalkenyl C_3-C_{25} , alkinyl C_2-C_{25} , cykloalkinyl C_3-C_{25} , alkoksyl C_1-C_{25} , aryloksyl C_6-C_{24} , aryl C_6-C_{24} , aralkil C_7-C_{24} .

9. Związek według zastrz. 8, o budowie reprezentowanej wzorem wybranym spośród takich jak **5a** i **5b**:



10. Zastosowanie związku o wzorze **1** określonego w zastrz. 6 jako prekatalizatora i/lub katalizatora w reakcjach metatezy olefin, szczególnie w reakcjach metatezy zamykania pierścienia (RCM), homometatezy, metatezy krzyżowej (CM), etenolizy, izomeryzacji, w reakcji metatetycznego diastereoselektywnego przegrupowania pierścienia (DRRM), metatezy typu „alken-alkin” (en-yn) lub reakcjach polimeryzacji typu ROMP.
11. Zastosowanie według zastrz. 10, w którym związek o wzorze **1** stosuje się jako prekatalizator i/lub katalizator w mieszaninie reakcyjnej w czasie od 1 minuty do 24 godzin w rozpuszczalniku organicznym lub bez rozpuszczalnika.
12. Zastosowanie związku o wzorze **5** określonego w zastrz. 8 albo 9 jako prekatalizatora i/lub katalizatora w reakcjach metatezy olefin, szczególnie w reakcjach metatezy zamykania pierścienia (RCM), homometatezy, metatezy krzyżowej (CM), etenolizy, izomeryzacji, w reakcji metatetycznego diastereoselektywnego przegrupowania pierścienia (DRRM), metatezy typu „alken-alkin” (en-yn) lub reakcjach polimeryzacji typu ROMP.
13. Zastosowanie związku o wzorze **5** określonego w zastrz. 8 albo 9 jako prekatalizatora i/lub katalizatora w reakcjach metatezy olefin w obecności zmiataacza liganda CAAC.

Rysunek

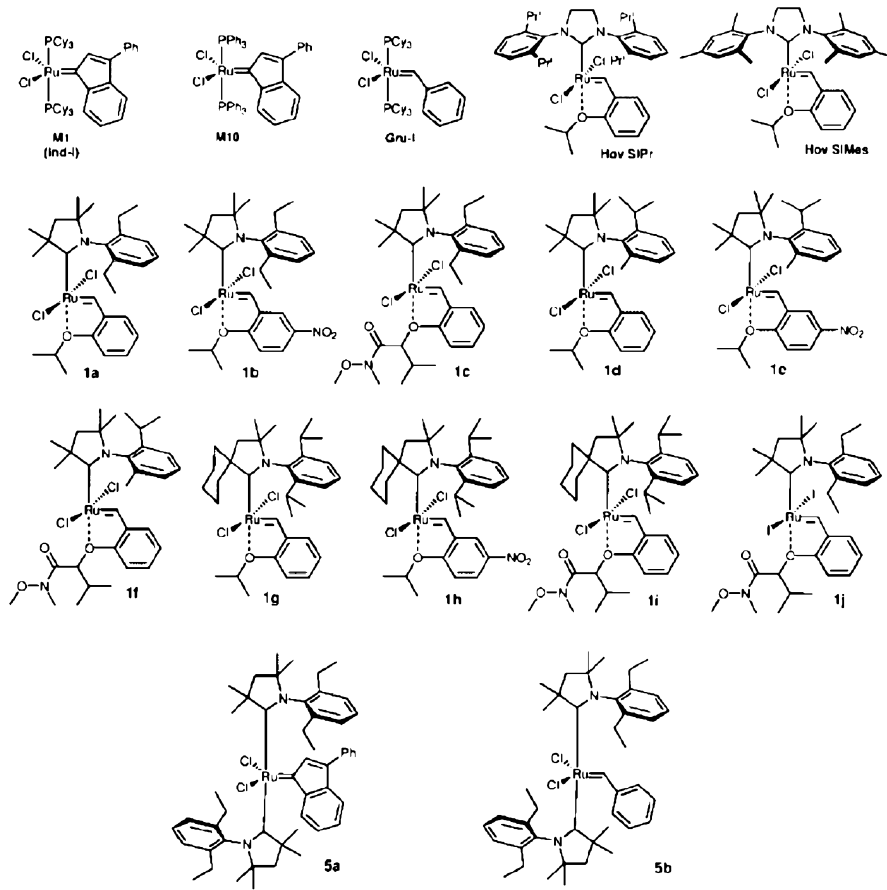


Fig. 1