



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0911432-7 B1

(22) Data do Depósito: 08/04/2009

(45) Data de Concessão: 02/01/2018



(54) Título: COMPLEXOS DE RU-CARBENO, SEUS PROCESSOS DE PREPARAÇÃO E SEU USO

(51) Int.Cl.: C07F 15/00; B01J 31/00

(30) Prioridade Unionista: 08/04/2008 DE 10 2008 001 054.5

(73) Titular(es): EVONIK DEGUSSA GMBH

(72) Inventor(es): RENAT KADYROV; ANNA ROSIAK

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**COMPLEXOS DE Ru-CARBENO, SEUS PROCESSOS DE PREPARAÇÃO E SEU USO**".

A presente invenção refere-se a um processo para o preparo de complexos de carbeno-rutênio e também novos complexos de arilalquilideno-
5 rutênio os quais podem ser preparados com base nesse processo e podem ser usados, por exemplo, como catalisadores em reações de metatase.

Esforços crescentes têm sido feitos em anos recentes para preparar catalisadores homogêneos os quais são termicamente estáveis e estáveis à água e ar para metatase de olefina. Compostos de rutênio-
10 alquilideno específicos têm atraído interesse particular aqui.

Complexos de carbeno-rutênio são catalisadores extremamente eficazes para metatase de olefina. Suas propriedades únicas, por exemplo, a alta tolerância à água, ar e grupos funcionais polares, é a razão pela qual eles são usados em síntese orgânica em um grau cada vez maior. A
15 demanda grandemente aumentada e os possíveis usos derivados desses catalisadores inevitavelmente tem levado a uma busca por vias sintéticas alternativas.

Complexos de carbeno-metal rutênio da estrutura geral $RuX_2(=CH-CH=CR_2)L_2$ para a polimerização por metatase de olefinas são descritos, por
20 exemplo, no pedido de patente WO 93/20111. Trifenilfosfano e trifenilfosfano substituído são usados como ligantes L. Os complexos são preparados por meio de reação de $RuCl_2(PPh_3)_3$ com ciclopropenos di-substituídos adequados como precursores de carbeno.

Contudo, os ciclopropenos são termicamente instáveis e não estão
25 comercialmente disponíveis. Por essa razão, eles têm de ser preparados em um processo complicado exatamente antes da síntese.

Reações similares com $[Ru(p\text{-cimeno})Cl]_2$ são descritas no WO 96/04289.

O documento WO 97/06185 descreve, da mesma forma,
30 catalisadores de metatase baseados em

complexos de carbeno-metal rutênio. Eles podem ser preparados através de reação de $RuCl_2(PPh_3)_3$ com diazoalcanos.

Contudo, a manipulação de diazoalcanos representa um risco para a segurança, especialmente quando de realização do processo em uma escala industrial.

Hill *et al.* Dalton 1999, 285-291, descrevem a síntese de complexos de Ru-indenilideno a partir de $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ e álcool difenilpropargílico.

Hoffmann *et al.* Journal of Organometallic Chemistry 641 (2002) 220-226, descrevem a síntese de complexos de Ru-alilideno a partir do complexo de hidreto de Wilkinson $\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3$.

Para ambos os processos, o material de iniciação organometálico da fórmula $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$, o qual é usado, tem de ser preparado a partir de RuCl_3 usando um grande excesso de trifenilfosfano (PPh_3). Contudo, na síntese do catalisador em si, ligantes de PPh_3 são perdidos novamente após a troca de ligante.

Grunwald *et al.* [Grunwald, C., Gevert, O., Wolf, J., González-Herrero, P., Werner, H., Organometallics 15 (1996), 1969-1962], descrevem um processo para o preparo de complexos de rutênio nos quais $[\text{RuCl}_2(\text{COD})]_n$ polimérico é reagido com hidrogênio em i-propanol na presença de fosfano.

Esses processos têm a desvantagem de que longos tempos de reação e um excesso de duas vezes de fosfano são requeridos.

De acordo com um método descrito no EP0839821, a reação se processa sem hidrogênio e menos fosfano é necessário. Contudo, complexos de vinilideno são, frequentemente, formados nesse método de realização da reação conforme descrito, por exemplo, por Ozawa [H. Katayama, F. Ozawa Organometallics 17 (1998), 5190-6].

O documento WO 9821214 descreve a síntese de complexos de carbeno os quais começam a partir do poli-hidreto de rutênio $\text{RuHCl}(\text{H}_2)\text{x}(\text{PCy}_3)_2$, onde PCy_3 é triciclo-hexilfosfano.

Contudo, o complexo de poli-hidreto de rutênio é difícil de obter. Além disso, longos tempos de reação são requeridos.

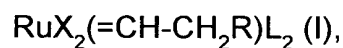
As vias sintéticas conhecidas para preparo de catalisadores de metatase do tipo $\text{RuX}_2(=\text{CH-R})(\text{PR}'_3)_2$ não são econômicas pelas razões

estabelecidas.

A patente DE19854869 descreve uma síntese "one-pot" dos complexos de carbeno-rutênio $RuX_2(=CH-CH_2R)(PCy_3)_2$ a partir de $RuCl_3$, Mg, PCy_3 , hidrogênio e acetileno. Contudo, a manipulação de acetileno re-
 5 apresenta um risco para a segurança, particularmente quando de realização do processo em uma escala industrial.

É um objetivo da invenção proporcionar um processo para preparo de complexos de carbeno-rutênio o qual é estável em operação industrial e será superior aos processos preparativos conhecidos da técnica anterior do ponto de vista econômico e ecológico.
 10

Esse objetivo é obtido por um processo para preparo de complexos de rutênio da fórmula geral:



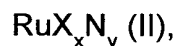
onde:

15 X é um ligante aniônico,

R é hidrogênio ou um radical (C_1-C_{18}) -alquila, (C_3-C_8) -cicloalquila, (C_2-C_7) -heterocicloalquila, (C_6-C_{14}) -arila ou (C_3-C_{14}) -heteroarila e

L é um ligante doador de elétrons não carregado, caracterizado pelo fato de que:

20 A) um sal de metal Ru da fórmula geral:



onde:

x é um número inteiro maior do que ou igual a 2 e

X é conforme definido acima,

25 y é um número inteiro maior do que ou igual a 0

e, para $y \geq 1$

os ligantes N são idênticos ou diferentes ligantes de coordenação não carregados;

30 é reagido com L na presença de uma base e agentes de redução e

B) subsequentemente reagido com um sililalcino da fórmula geral III:



onde:

R é conforme definido acima,

os radicais R' são radicais idênticos ou diferentes os quais podem ser selecionados do grupo consistindo em hidrogênio, (C₁-C₈)-alquila, (C₁-C₈)-alcóxi, (C₆-C₁₀)-arilóxi, (C₆-C₁₀)-arila.

Em uma modalidade preferida, os dois ligantes aniônicos X são idênticos e os dois ligantes doadores de elétrons L são, da mesma forma, idênticos.

R é, de preferência, hidrogênio ou um radical (C₁-C₁₂)-alquila substituído ou um radical (C₆-C₁₀)-arila substituído.

R é, particularmente de preferência, hidrogênio.

O objetivo da invenção é, da mesma forma, obtido por um processo para preparo de complexos de rutênio da fórmula geral:

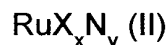


onde:

X e L têm os significados fornecidos na reivindicação 1 e

R¹ é hidrogênio ou um radical (C₁-C₁₈)-alquila, (C₃-C₈)-cicloalquila, (C₂-C₇)-heterocicloalquila, (C₆-C₁₄)-arila ou (C₃-C₁₄)-heteroarila e R² é um radical (C₆-C₁₄)-arila ou (C₃-C₁₄)-heteroarila e os radicais R¹ e R² podem ter um anel com 5-7 elementos, caracterizado pelo fato de que:

A) um sal de metal Ru da fórmula geral:



onde:

X, N e os números inteiros x e y têm os significados fornecidos na reivindicação 1;

é reagido com L na presença de uma base e agentes de redução e

B) subsequentemente reagido com um sililalcino da fórmula geral III:



onde:

R e R' têm os significados fornecidos na reivindicação 1 e
C) subsequentemente reagido com um alceno da fórmula geral

IV:



5 Onde:

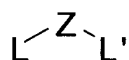
R¹ e R² têm os significados fornecidos acima.

Preferência é fornecida a R¹ sendo hidrogênio e R² sendo um radical (C₆-C₁₀)-arila substituída ou um radical (C₃-C₁₀)-heteroarila substituída.

10 O ligante doador de elétrons não carregado L pode ser selecionado do grupo consistindo em fosfanos, fosfinitas, fosfonitas e fosfitas.

O ligante L pode, vantajosamente, ser selecionado do grupo consistindo em trifenilfosfano, tri-isopropilfosfano, triciclo-hexilfosfano e 9-ciclo-hexil-9-fosfabiciclo[3.3.1]nonano.

15 O ligante L₂ pode ser selecionado do grupo consistindo em ligantes bidentados da fórmula geral:



onde:

20 L e L' são idênticos ou diferentes selecionados do grupo consistindo em -PR¹R², -P(OR¹)(OR²), -NR¹R² e carbeno heterocíclico e Z é uma ligação em ponte a qual liga covalentemente os dois grupos.

A redução do sal de metal Ru da fórmula geral RuX_xN_y pode ser realizada por meio de hidrogênio na presença de agente de redução metálico se x=3 e y=0. Nesse caso, é possível usar, por exemplo, magnésio como
25 agente de redução.

Como base, é possível usar um excesso de ligante básico.

A reação B) pode ser realizada na presença de água.

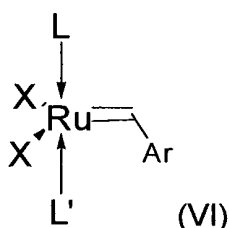
A redução de sais de metal Ru da fórmula geral RuX_xN_y pode ser realizada por meio de álcool ou do complexo de ácido fórmico-trietilamina se x≥2 e y>0. Nesse caso, o agente de redução usado é, de
30 preferência, álcool secundário.

Como base, é possível usar uma amina.

Também é possível usar trietilamina ou 1,8-diazobicyclo[5.4.0]undec-7-eno como base.

X pode ser um ligante aniônico monovalente ou X_2 pode ser um ligante aniônico divalente único, por exemplo, halogênio, pseudohalogênio, carboxilato, sulfato ou dicetonato. X é, de preferência, um halogênio, em particular bromo ou cloro, especialmente cloro.

A invenção ainda proporciona complexos de carbeno-Ru da fórmula geral (VI):



onde L e L' são idênticos ou diferentes e são, cada um, um doador de elétrons não carregado, X é um ligante aniônico, Ar é um radical naftila ou um radical (C₃-C₁₄)-heteroarila, onde Ar pode ser substituído.

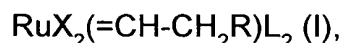
L e L' pode ser selecionado independentemente do grupo consistindo em trifenilfosfano, tri-isopropilfosfano, triciclo-hexilfosfano e 9-ciclo-hexil-9-fosfabicyclo[3.3.1]nonano.

L pode ser um carbeno heterocíclico e L' pode ser selecionado do grupo consistindo em trifenilfosfano, tri-isopropilfosfano, triciclo-hexilfosfano e 9-ciclo-hexil-9-fosfabicyclo[3.3.1]nonano.

Ar é, de preferência, um radical furila ou tienila.

Esses complexos de carbeno-Ru podem ser usados em reações de metatase.

Os complexos de rutênio desejados da fórmula I:



onde X é um ligante aniônico, R é hidrogênio ou um radical (C₁-C₁₈)-alquila ou (C₃-C₈)-cicloalquila ou (C₂-C₇)-heterocicloalquila substituído ou não substituído, (C₆-C₁₄)-arila ou (C₃-C₁₄)-heteroarila e os ligantes L são ligantes doadores de elétrons não carregados, são preparados no processo da invenção primeiramente reagindo um sal de metal da fórmula II:



onde X é conforme definido acima, x é um número inteiro maior do que ou igual a 2 e y é um número inteiro maior do que ou igual a 0 e, no caso de $y \geq 1$, os ligantes N são idênticos ou diferentes ligantes de coordenação não carregados;

- 5 com L na presença de uma base e um agente de redução e na presença ou ausência de hidrogênio (reação A) e, subsequentemente, sem isolamento dos intermediários, com um sililalcano da fórmula geral III:



- 10 onde R é conforme definido acima e os radicais R' são idênticos ou diferentes radicais os quais podem ser selecionados do grupo consistindo em hidrogênio, (C₁-C₈)-alquila, (C₁-C₈)-alcóxi, (C₆-C₁₀)-arilóxi, (C₆-C₁₀)-arila, na presença de um ácido (reação B).

- 15 Como agente de redução, é possível usar qualquer agente de redução, com preferência sendo fornecida a hidrogênio, ácido fórmico, álcoois e agente de redução metálicos. Particular preferência é fornecida a hidrogênio, álcoois secundários e metais alcalino-terrosos.

- 20 A redução de RuX₃ (fórmula II; x = 3, y = 0) pode, de preferência, ser realizada por meio de hidrogênio na presença de um agente de redução metálico, de preferência na presença de um metal alcalino, metal alcalino-terroso ou metal de transição, tal como zinco, o qual está presente na forma metálica.

Os metais alcalino-terrosos, de preferência magnésio, são usados, de preferência, em uma forma ativada. Aqui, a ativação pode ser realizada, por exemplo, mediante contato com um cloroalcano ou bromoalcano.

- 25 Por exemplo, em uma reação "one-pot", magnésio pode ser colocado em um solvente orgânico contendo cloro diluído, por exemplo, dicloroetano, sob uma atmosfera de gás inerte e, após uma reação de ativação reagido, de preferência de um minuto a uma hora, com o solvente, RuX₃ e o ligante L sob uma atmosfera de hidrogênio.

- 30 Nessa modalidade, o papel da base pode ser desempenho por um excesso de ligante L básico.

Aqui, a proporção molar de ligante L para sal de rutênio usado é,

de preferência, 3-10:1, particularmente de preferência 3-5:1.

A reação de RuX_3 ou seu hidrato com o ligante L é primeiramente realizada em um solvente inerte na presença de um agente de redução e de hidrogênio.

5 A temperatura nessa etapa de reação pode ser de 0 a 100°C, de preferência de 40 a 80°C.

A pressão pode ser, de preferência, de 0,001 a 10 MPa (0,01 a 100 bar), particularmente de preferência de 0,001 a 0,5MPa (0,01 a 5 bar), em particular de 0,001 a 0,1MPa (0,01 a 1 bar).

10 Como solvente, é possível to use, por exemplo, éteres aromáticos, heteroaromáticos, cíclicos ou acíclicos.

Solventes preferidos são tolueno, N-metil-2-pirrolidona (NMP), tetra-hidrofurano, dialquil éter, glicol éteres e dioxano. Preferência particular é fornecida a tetra-hidrofurano.

15 A redução de RuX_xN_y (formula II; $x \geq 2$, $y \geq 1$) pode, de preferência, ser realizada por meio de um álcool, de preferência um álcool secundário ou terciário, tal como isopropanol ou álcool terc-butílico ou por meio de ácido fórmico ou um derivado do mesmo, por exemplo, o complexo de ácido fórmico-trietilamina.

20 O processo da invenção é, vantajosamente, realizado mediante suspensão de um sal de metal (RuX_xN_y) da fórmula II, uma base e um ligante e, se apropriado, um agente de redução, de preferência ácido fórmico, em um álcool e/ou solvente inerte.

25 Como bases, é possível usar qualquer base inorgânica e orgânica, de preferência uma base de nitrogênio ou ligante básico L.

A temperatura nessa etapa é, de preferência, de 0 a 150°C, particularmente de preferência de 20 a 100°C, em particular de 40 a 80°C.

30 A mistura de reação na reação B é subsequentemente reagida com um sililalcino da fórmula geral (II) em uma temperatura de preferência na faixa de -80 to 60°C, particularmente de preferência de -30 a 20°C. Aqui, a proporção molar de sal de rutênio originalmente usado para sililalcino pode, de preferência, ser de 1:1 a 1:4.

A reação é, de preferência, realizada na presença de um ácido.

Como ácidos, é possível usar ácidos de Brønsted, por exemplo, ácidos minerais ou água. No último caso, o ácido é gerado "in-situ" da água e sal.

- 5 É vantajoso realizar a reação subsequente (C) com compostos da fórmula geral:



- onde R^1 é hidrogênio ou um radical ($\text{C}_1\text{-C}_{18}$)-alquila ou ($\text{C}_3\text{-C}_8$)-cicloalquila, ($\text{C}_2\text{-C}_7$)-heterocicloalquila, ($\text{C}_6\text{-C}_{14}$)-arila ou ($\text{C}_3\text{-C}_{14}$)-heteroarila substituída ou não substituída e R^2 é um radical ($\text{C}_6\text{-C}_{14}$)-arila ou ($\text{C}_3\text{-C}_{14}$)-heteroarila e os radicais R^1 e R^2 podem ter um anel de 5-7 elementos; para proporcionar os complexos de Ru-arilalquilideno mais estáveis da fórmula geral:
- 10



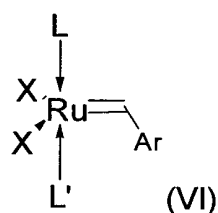
onde X, L, R^1 e R^2 são conforme definido acima, sem isolamento dos complexos de rutênio-alquilideno (I).

- 15 No processo da invenção, pode ser vantajoso que a reação B com sililalcino seja seguida imediatamente pela adição de um alceno (V) à solução resultante; a temperatura de reação para essa etapa é, vantajosamente, mantida na faixa de -50°C a 40°C , de preferência de -20°C a 30°C e particularmente de preferência de -10°C a 20°C .

- 20 A reação pode, de preferência, ser realizada durante um período de 10 minutos a 48 horas, particularmente de preferência de 30 minutos a 10 horas.

- A proporção molar de alceno (IV) para o sal de rutênio originalmente usado pode ser, de preferência, de 1-20:1, particularmente de preferência 2-10:1.
- 25

A invenção ainda proporciona complexos de carbeno-Ru da fórmula geral (VI) os quais se tornaram disponíveis pela primeira vez por meio da presente invenção:



onde L e L' são idênticos ou diferentes e são, cada um, um doador de elétrons não carregado, X é um ligante aniônico, Ar é um radical naftila substituído ou não substituído ou um radical (C₃-C₁₄)-heteroarila.

L e L' pode ser, de preferência, selecionado independentemente do grupo consistindo em trifenilfosfano, tri-isopropilfosfano, triciclohexilfosfano e 9-ciclo-hexil-9-fosfabiciclo[3.3.1]nonano.

L pode ser, de preferência, um carbeno heterocíclico e L' é selecionado do grupo consistindo em trifenilfosfano, tri-isopropilfosfano, triciclohexilfosfano e 9-ciclo-hexil-9-fosfabiciclo[3.3.1]nonano.

Os novos complexos de carbeno-Ru da fórmula VI mostram uma alta atividade catalítica na reação de metatase em temperatura ambiente combinado com uma estabilidade térmica acentuada.

Para os compostos de complexo da fórmula VI de acordo com a invenção tendo dois fosfanos como ligantes L e L', alta estabilidade em solventes orgânicos é particularmente vantajosa quando de preparo de compostos de complexo da fórmula VI tendo N-carbeno heterocíclicos como ligantes.

Os compostos preparados através do processo da invenção são extraordinariamente bem adequados como catalisadores na polimerização de olefinas cíclicas, na metatase cruzada de várias olefinas e em metatase por fechamento de anel (Ring Closing Metathesis - RCM) de dienos.

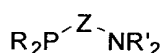
X pode ser um ligante aniônico monovalente ou X₂ pode ser um ligante aniônico divalente único, por exemplo, halogênio, pseudohalogênio, carboxilato, sulfato ou dicetonato. X pode ser, de preferência, halogênio, em particular bromo ou cloro, especialmente cloro.

Os ligantes L são ligantes doadores de elétrons não carregados. Exemplos são carbeno heterocíclicos, aminas, fosfanos, fosfonitas, fosfinitas, fosfitas e arsanes, de preferência fosfanos. Preferência particular é for-

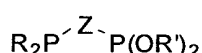
precisa a trifenilfosfano, tri-isopropilfosfano e triciclo-hexilfosfano.

No processo da invenção, pode ser vantajoso usar os ligantes L_2 como ligantes de quelação bidentados. Exemplos são difosfanos e difosfitas.

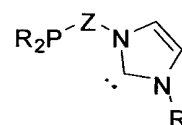
No caso do ligante de quelação L_2 , também pode ser vantajoso usar um ligante bidentado tendo diferentes grupos de coordenação $L-Z-L'$. Exemplos são aminofosfanos (VII), fosfano-fosfitas (VIII) e carbeno-fosfanos (IX):



(VII)



(VIII)



(IX)

onde Z é uma ligação em ponte a qual liga covalentemente os dois grupos de coordenação L e L'.

Para fins da presente invenção, qualquer base (aceitador de prótons) e qualquer ácido (doador de prótons) são adequados. Bases preferidas são aquelas as quais têm uma basicidade mais forte do que a água. Exemplos são bases de nitrogênio, hidróxidos de metal, alcóxidos de metal e fenóxidos. Bases preferidas são piridina, trietilamina, 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno, KOH, NaOH, KO-t-butila e NaO-metila, em particular trietilamina e 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU). Ácidos preferidos são ácidos de Bronsted, particularmente de preferência ácidos hidro-hálicos. Exemplos são selecionados do grupo consistindo em HF, HCl, HBr e HI, com preferência particular sendo fornecida a HCl e HBr.

Para fins da presente invenção, um ligante não carregado N é um (C_2-C_{12}) -alceno, (C_3-C_{12}) -cicloalceno, (C_6-C_{14}) -areno, (C_3-C_{12}) -heteroareno, um éter, um fosfano, uma fosfita, uma amina, uma imina, um nitrilo, um isonitrilo, um sulfóxido de dialquila ou água.

Exemplos de cicloalcenos são ciclopenteno, ciclo-hexeno, ciclo-hepteno, ciclo-octeno, ciclododeceno, ciclo-hexadieno, ciclo-heptadieno e os isômeros de ciclo-octadieno e ciclo-octa-tetraeno, biciclo[2.2.1]hepta-2,5-dieno.

Arenos e heteroarenos são, por exemplo, benzeno, p-cimeno, bifenila, naftaleno, antraceno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, furano, tiofe-

no, cumarona, tionafteno, dibenzofurano, dibenzotiofeno, cromeno ou tian-treno.

As bases de nitrogênio são, por exemplo, aminas, aromáticos de nitrogênio ou guanidinas.

5 Exemplos de aminas são amônia, trietilamina, N,N-dimetilanilina, piperidina, N-metilpirrolidina, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano ou 1,8-diazobicyclo[5.4.0]undec-7-eno.

Os aromáticos de nitrogênio são, por exemplo, piridina, pirimidina, pirazina, pirrola, indola, carbazola, imidazola, pirazola, benzimidazola, 10 oxazola, tiazola, isoxazola, isotiazola, quinolina, isoquinolina, acridina, fenzina, fenoxazina, fenotiazina ou triazina.

Exemplos de guanidinas são 1,1,3,3-tetrametilguanidina e 1,3-dimetilimidazolidin-2-imina.

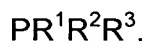
15 Iminas são um grupo de compostos químicos nos quais o átomo de oxigênio de um aldeído ou cetona foi substituído por um átomo de nitrogênio. O átomo de nitrogênio traz, adicionalmente, um hidrogênio ou outro radical orgânico.

Exemplos de nitrilos são acetonitrilo e benzonitrilo.

20 Exemplos de isonitrilos são n-butil isonitrilo, ciclo-hexil isonitrilo e benzil isonitrilo.

Exemplos de éteres são dibutil éter, tetra-hidrofurano, dioxano, etileno glicol monometil ou dimetil éter, etileno glicol monoetil ou dietil éter, dietileno glicol dietil éter e trietileno glicol dimetil éter. Exemplos de sulfóxidos de dialquila são sulfóxido de dimetila, tetrametileno e sulfóxido de pen- 25 tametileno.

Para fins da presente invenção, fosfanos são compostos da fórmula:



30 em que R^1 , R^2 e R^3 podem ser idênticos ou diferentes e podem ser selecionados do grupo consistindo em hidrogênio, (C_1-C_{18}) -alquila, (C_3-C_8) -cicloalquila, (C_2-C_7) -heterocicloalquila, (C_6-C_{14}) -arila e (C_3-C_{14}) -heteroarila, onde os radicais R^1 , R^2 e R^3 podem ter uma ou mais estruturas

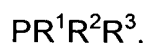
cíclicas.

Para fins da presente invenção, fosfinitas são compostos da fórmula



5 onde R^1 , R^2 podem ser idênticos ou diferentes e podem ser selecionados do grupo consistindo em (C_1-C_{18}) -alquila, (C_3-C_8) -cicloalquila, (C_2-C_7) -heterocicloalquila, (C_6-C_{14}) -arila e (C_3-C_{14}) -heteroarila e R^3 pode ser selecionado do grupo consistindo em -OH, (C_1-C_8) -alcóxi, (C_6-C_{14}) -arilóxi, onde os radicais R^1 , R^2 e R^3 podem ter uma ou mais estruturas cíclicas.

10 Para fins da presente invenção, fosfonitas são compostos da fórmula:



onde R^1 , R^2 podem ser idênticos ou diferentes e podem ser selecionados do grupo consistindo em (C_1-C_8) -alcóxi, (C_6-C_{14}) -arilóxi e R^3 pode ser selecionado do grupo consistindo em (C_1-C_{18}) -alquila, (C_3-C_8) -cicloalquila, (C_2-C_7) -heterocicloalquila, (C_6-C_{14}) -arila e (C_3-C_{14}) -heteroarila, onde os radicais R^1 , R^2 e R^3 podem ter uma ou mais estruturas cíclicas.

Para fins da presente invenção, fosfitas são compostos da fórmula:



onde R^1 , R^2 e R^3 podem ser idênticos ou diferentes e podem ser selecionados do grupo consistindo em -OH, (C_1-C_8) -alcóxi, (C_6-C_{14}) -arilóxi, onde os radicais R^1 , R^2 e R^3 podem ter uma ou mais estruturas cíclicas.

25 Radicais (C_1-C_{18}) -alquila são metila, etila, *n*-propila, isopropila, *n*-butila, isobutila, *sec*-butila, *terc*-butila, pentila, hexila, heptila, octila, nonanila, decanila, dodecanila e octadecanila, incluindo todos os seus isômeros estruturais.

O radical (C_1-C_{18}) -alcóxi corresponde ao radical (C_1-C_{18}) -alquila, contanto que ele esteja ligado à molécula via um átomo de oxigênio.

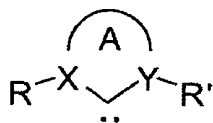
30 O termo (C_3-C_8) -cicloalquila refere-se a radicais ciclopropila, ciclobutila, ciclo-pentila, ciclo-hexila e ciclo-heptila, etc. Esses podem ser substituídos por um ou mais halogênios e/ou radicais contendo N-, O-, P-, S-, Si-

radicais e/ou tendo átomos de N-, O-, P-, S- no anel, por exemplo, 1-, 2-, 3-, 4-piperidila, 1-, 2-, 3-pirrolidinila, 2-, 3-tetra-hidrofurila, 2-, 3-, 4-morfolinila.

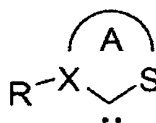
O termo radical (C₆-C₁₄)-arila refere-se a um radical aromático tendo de 6 a 14 átomos de carbono. Tais radicais incluem, em particular, compostos tais como radicais fenila, naftila, antrila, fenantrila, bifenila ou sistemas fundidos sobre a molécula em questão da maneira descrita acima, por exemplo, sistemas de indenila, os quais podem ser substituídos por halogênio, (C₁-C₈)-alquila, (C₁-C₈)-alcóxi, NH₂, -NO, -NO₂, NH(C₁-C₈)-alquila, -N((C₁-C₈)-alquila)₂, -OH, -CF₃, -C_nF_{2n+1}, NH(C₁-C₈)-acila, N((C₁-C₈)-acila)₂, (C₁-C₈)-acila, (C₁-C₈)-acilóxi, -S(O)₂((C₁-C₈)-alcóxi), -S(O)((C₁-C₈)-alcóxi), -P(O)((C₁-C₈)-alcóxi)₂ ou -OP(O)((C₁-C₈)-alcóxi)₂.

Para fins da presente invenção, um radical (C₃-C₁₄)-heteroarila é um sistema de anel aromático com cinco, seis ou sete elementos o qual tem de 3 a 14 átomos de carbono e tem heteroátomos, tais como nitrogênio, oxigênio ou enxofre, no anel. Tais heteroaromáticos são, em particular, radicais tais como 1-, 2-, 3-furila, 1-, 2-, 3-pirrolila, 1-, 2-, 3-tienila, 2-, 3-, 4-piridila, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-indolila, 3-, 4-, 5-pirazolila, 2-, 4-, 5-imidazolila, acridinila, quinolinila, fenantridinila, 2-, 4-, 5-, 6-pirimidinila. Esse radical pode ser substituído pelos mesmos radicais conforme o radical arila mencionado acima.

Um carbeno heterocíclico é um carbeno de uma das fórmulas gerais:



(X)



(XI)

onde R e R' podem ser idênticos ou diferentes e podem ser selecionados do grupo consistindo em hidrogênio, (C₁-C₁₈)-alquila, (C₃-C₈)-cicloalquila, (C₂-C₇)-heterocicloalquila, (C₆-C₁₄)-arila e (C₃-C₁₄)-heteroarila, X e Y pode ser, cada um independentemente um do outro, um átomo de nitrogênio ou fósforo e A pode ser parte de uma ligação em ponte C₂-C₄ (saturada ou insaturada, substituída ou não substituída, com os carbonos da ligação em ponte sendo capazes de ser substituídos por heteroátomos).

Possíveis halogênios são flúor, cloro, bromo e iodo.

As referências mencionadas no presente texto são aqui incorporadas por referência à presente divulgação.

No grupo C_nF_{2n+1} , n é um número inteiro de 2 a 5.

5 Grupos organo-silila são radicais R' , R'' , R''' Si, onde R' , R'' e R''' podem ser selecionados independentemente do grupo consistindo em hidrogênio, (C_1-C_8) -alquila, (C_6-C_{18}) -arila, (C_1-C_8) -alcóxi, (C_6-C_{18}) -arilóxi.

Os processos da invenção têm a vantagem de que os complexos de rutênio-alquilideno desejados podem ser sintetizados usando sais de Ru prontamente disponíveis e um sililalcino e, se apropriado, um alceno.

O processo pode ser realizado em pressão atmosférica e em solventes industriais. Além disso, nenhum composto de ciclopropeno ou diazocano termicamente instável é usado.

Comparado com o método conhecido descrito no documento DE19854869, menos fosfina é requerida.

Além disso, o acetileno usado no documento DE19854869 é substituído pelo trimetil-sililacetileno menos perigoso e mais prontamente passível de medição. Além disso, o rendimento total é maior.

Em contraste ao método conhecido descrito no documento EP0839821, pouca ou nenhuma formação de complexo de vinilideno é observada em geral. Os últimos complexos são difíceis de separar dos complexos de alquilideno desejados e não trocam a unidade carbeno sob condições de reação suaves. Eles são, conseqüentemente, catalisadores de metatase muito lentos. Os complexos de rutênio nesse processo não contêm quaisquer heteroátomos sobre o carbono do carbeno.

Exemplo 1

Síntese do complexo de etilideno $Cl_2[P(C_6H_{11})_3]_2Ru=CH-CH_3$ (1):

a) Uma suspensão de 2,7 g de Mg em 100 ml de THF foi misturada com 2,8 ml de 1,2-dicloroetano. Após a vigorosa reação estar completa, 2,43 g de hidreto de cloreto de rutênio e 8,4 g de triciclo-hexilfosfano foram adicionados. Após agitação durante 10 minutos, o gás protetor foi substituído por hidrogênio tendo uma pressão de 0,001MPa (0,01 bar) e a mistura de

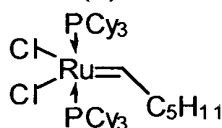
reação foi aquecida a 60°C no frasco fechado durante 4 horas. A suspensão laranja resultante foi esfriada para -40°C e, após a adição de 1,4 ml de trimetil-sililacetileno, aquecida para 5°C durante um período de 30 minutos. 0,6 ml de água foram subsequentemente adicionados e a mistura foi agitada a 0°C durante mais 30 minutos. A mistura foi filtrada para remover o excesso de magnésio e o filtrado foi evaporado a 0°C sob pressão reduzida. O resíduo foi agitado com MeOH gelado. O pó violeta resultante foi lavado com metanol gelado e seco sob pressão reduzida. Rendimento de 7,23 g (95%).

NMR em CDCl₃ δ ³¹P 35,8; ¹H δ 19,30 (q, *J* = 5,6, 1H), 2,60 (d, *J* = 5,5, 3H), 2,60-2,52 (m, 6H), 1,88-1,22 (m, 60H).

b) Uma suspensão marrom de RuCl₂(1,5-ciclo-octadieno) (560 mg; 2 mmols), 0,6 ml de 1,8-diazobicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU) e 1,18 g de triciclo-hexilfosfina em 60 ml de isopropanol foi agitada a 80°C durante 2 horas. 60 ml de tolueno foram adicionados à suspensão vermelho tijolo resultante e a mistura foi agitada a 80°C durante mais 90 minutos e esfriada para -10°C. Após a adição de 0,55 ml de trimetil-sililacetileno, 10 ml de solução de HCl a 2 M em dietil éter foram adicionados e a mistura foi subsequentemente agitada durante 5 minutos. A mistura foi aquecida enquanto se agitava para 0°C e agitada durante 45 minutos. Após evaporação a 0°C em um alto vácuo, o resíduo foi agitado com MeOH gelado. O pó violeta resultante foi lavado com metanol gelado e seco sob pressão reduzida. Rendimento de 1,40 g (92%).

Exemplo 2

Síntese do complexo de alquilideno (2):



Ru(cod)Cl₂ (660 mg, 2,35 mmols) foi suspenso em *i*PrOH (20 ml) sob uma atmosfera de Ar. DBU (0,75 ml) e solução de PCy₃ (c = 20%, a 0,77 M em tolueno, 7,7 ml) foram adicionados. A suspensão marrom obtida foi agitada a 80°C durante 1 hora e tolueno (25 ml) foi, então, adicionado. A mistura foi agitada a 80°C durante mais 30 minutos. A mistura de reação foi, então, esfriada para 0°C e 1-trimetil-silil-1-hexino (2,1 g) foi adicionado. Após

agitação durante 10 minutos, solução de HCl (c = 2 M em Et₂O, 2,4 ml) foi adicionada à mistura de reação a 0°C. Após agitação durante 1 hora, a mistura de reação foi evaporada. MeOH (cerca de 30 ml) foi adicionado ao resíduo. Filtração proporcionou o complexo **2**. A NMR também mostra subprodutos.

NMR em CDCl₃ δ ³¹P 35,81 ppm. ¹H δ 20,01 ppm.

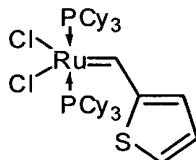
Exemplo 3

Síntese do complexo de benzilideno Cl₂[P(C₆H₁₁)₃]₂Ru=CH-C₆H₅ (**3**):

Uma suspensão de 12 g de Mg em 100 ml de THF foi misturada com 8 ml de 1,2-dicloroetano. Após a vigorosa reação estar completa, uma solução de 12,2 g de hidrato de cloreto de rutênio e 42 g de triciclohexilfosfano em 400 ml de THF foi adicionada. Após agitação durante 10 minutos, o gás protetor foi substituído por hidrogênio tendo uma pressão de 0,001MPa (0,01 bar) e a mistura de reação foi aquecida para 60°C no frasco fechado durante 5 horas. A suspensão laranja obtida foi esfriada para -40°C e, após a adição de 9,7 ml de trimetil-sililacetileno, aquecida para 5°C durante um período de 30 minutos. 1,8 ml de água foram subsequentemente adicionados e a mistura foi agitada a 0°C durante mais 30 minutos. 11,5 ml de estireno foram adicionados à mistura de reação resultante. Após agitação durante 1 hora em temperatura ambiente, a mistura foi filtrada e o filtrado foi evaporado sob pressão reduzida. O resíduo foi agitado com MeOH gelado. O pó violeta resultante foi lavado com metanol gelado e seco sob pressão reduzida. Rendimento de 37,44 g (91%).

Exemplo 4

Preparo de diclorobis(triciclo-hexilfosfano)(tien-2-ilmetilideno)rutênio(II) (**4**)



a) Ru(cod)Cl₂ (660 mg, 2,35 mmols) foi suspenso em *i*PrOH (20 ml) sob uma atmosfera de Ar. DBU (0,75 ml, 5 mmol) e solução de PCy₃ (c = 20%, 0,77 M em tolueno, 7,5 ml) foram adicionados. A suspensão marrom obtida foi agitada a 80°C durante 1 hora. THF (30 ml) foi, então, adicio-

nado e a mistura foi agitada a 80°C durante mais 30 minutos. A mistura de reação foi, então, esfriada para 20°C e solução de HCl (c = 2 M em Et₂O, 2,4 ml) foi adicionada. Após agitação durante 5 minutos, trimetil-sililacetileno (1,4 ml, 20,4 mmols) foi adicionado à mistura de reação a cerca de 22°C e a mistura foi agitada durante 20 minutos. Uma solução de 2-viniltiofeno (c = cerca de 50% em THF, 2,4 g) foi subsequentemente adicionada. Após agitação em temperatura ambiente durante 70 minutos, a mistura de reação

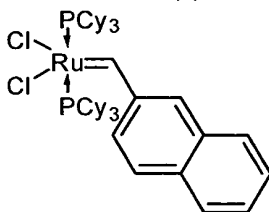
foi evaporada sobre um evaporador giratório. O resíduo foi dissolvido em DCM (cerca de 5 ml). Após a adição de MeOH (40 ml), a suspensão obtida foi agitada sob uma atmosfera de Ar durante cerca de 15 minutos. Filtração proporcionou o complexo **4** (1,15 g, 1,38 mmol, 59%) como um sólido violeta profundo.

NMR em CDCl₃ δ ³¹P 35,96 ppm; ¹H δ 19,11 (s, 1H), 8,20 (s, br, 1H), 7,87 (s, br, 1H), 6,97 (t, J = 4,3 Hz, 1H), 2,64 (m, 6H), 1,81-1,67 (m, 33H), 1,48-1,41 (m, 12H), 1,27-1,14 (m, 21H) ppm, IR (ATR)λ⁻¹ = 2919 (vs), 2848 (s), 2169 (w), 2051 (w), 1936 (w), 1901 (w), 1443 (m), 1403 (m), 1353 (m), 1263 (m), 1005 (m), 734 (vs) cm⁻¹, MS(ESI) m/e = 828 (21)[M⁺], 793 (9), 281 (100).

b) Uma solução de 2-viniltiofeno (c = cerca de 50% em THF, 2,4 g) foi adicionada a uma solução de Cl₂[P(C₆H₁₁)₃]₂Ru=CH-CH₃ (**1**) (225 mg, 0,296 mmol) em tolueno (5 ml). A mistura de reação foi agitada em temperatura ambiente durante 2 horas e o solvente foi subsequentemente removido sob pressão reduzida. O resíduo foi captado em CH₂Cl₂ (cerca de 1 ml) e precipitado por meio de MeOH (cerca de 10 ml). Filtração e lavagem com MeOH (cerca de 3 ml) proporcionaram o produto **4** (170 mg, 0,21 mmol, 71%) como um sólido violeta profundo.

Exemplo 5

Preparo de diclorobis(triciclo-hexilfosfano)(2-naftmetilideno)rutênio(II) (**5**)



a) Ru(cod)Cl₂ (1,32 g, 4,71 mmol) foi suspenso em 50 ml de isopropanol sob uma atmosfera de Ar. DBU (1,5 ml, 10 mmol) e solução de PCy₃ (c = 20%, 0,77 M em tolueno, 15 ml, 11,6 mmol) foram adicionados. A suspensão marrom obtida foi agitada a 80°C durante 1 hora. 60 ml de tolueno foram adicionados à suspensão vermelho tijolo resultante e a mistura foi agitada a 80°C durante mais 90 minutos. A mistura de reação foi esfriada para 5°C e trimetil-sililacetileno (2,8 ml, 20,4 mmols) foi adicionado. Após agitação durante 5 minutos, 4,8 ml de solução de HCl a 2 M (9,6 mmols) em dietil éter foram adicionados e a mistura foi agitada durante 20 minutos. Uma solução de 2-vinilnaftaleno (1 g, 6,5 mmols) em tolueno (4,5 ml) foi subsequentemente adicionada. Após agitação em temperatura ambiente durante 120 minutos, a mistura de reação foi evaporada sobre um evaporador giratório. O resíduo foi captado em diclorometano (cerca de 7 ml). Após a adição de MeOH (120 ml), a suspensão obtida foi agitada durante cerca de 15 minutos e esfriada para -78°C. Filtração proporcionou o complexo (1,75 g, 43%) como um sólido violeta.

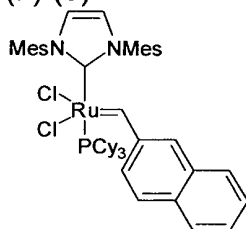
NMR em CDCl₃ δ ³¹P 37,43 ppm; ¹H δ 20,12 (s, 1H), 8,82 (s, br, 1H), 8,77 (d, J = 8,5 Hz, 1H), 8,06 (d, J = 8,1 Hz, 1H), 7,74 (d, J = 8,1 Hz, 1H), 7,71 (d, J = 8,4 Hz, 1H), 7,67-7,63 (m, 1H), 7,46-7,42 (m, 1H), 2,63 (m, 6H), 1,90-1,60 (m, 33H), 1,46-1,37 (m, 12H), 1,30-1,10 (m, 21H) ppm, IR (ATR)λ⁻¹ = 2922 (vs), 2848 (s), 2358 (w), 2003 (w), 1443 (m), 1265 (m), 1004 (m), 733 (vs) cm⁻¹.

b) Uma solução de 2-vinilnaftaleno (154 mg, 1 mmol) em tolueno (2 ml) foi adicionada a uma solução de Cl₂[P(C₆H₁₁)₃]₂Ru=CH-CH₃ (**1**) (340 mg, 0,45 mmol) em tolueno (5 ml) a -45°C e sob uma atmosfera de argônio. A mistura de reação foi agitada em temperatura ambiente durante 2 horas. O solvente foi subsequentemente destilado sob pressão reduzida. O resíduo foi captado em CH₂Cl₂ (cerca de 1 ml) e precipitado por meio de MeOH (cerca de 15 ml). O produto **5**, um sólido violeta intenso, foi filtrado e lavado com MeOH (cerca de 5 ml). Rendimento de 220 mg (56%).

Exemplo 6

Preparo de diclorobis(2-naftilmetilideno)(1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)imidazol-2-

il](tríciclo-hexilfosfano)rutênio (II) (6)

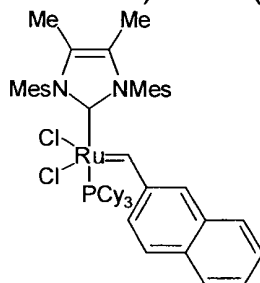


A solução de 1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)imidazolin-2-ilideno (1,08 mmol em 4 ml de tolueno) foi adicionada a uma solução de complexo **5** (873 mg, 1 mmol) em tolueno (20 ml) sob uma atmosfera de argônio. A mistura de reação foi agitada em temperatura ambiente durante 2 horas e subsequentemente lavada com água (2 × 10 ml). A fase orgânica foi evaporada. O resíduo foi captado em 1 ml de CH₂Cl₂, diluído com 10 ml de MeOH e esfriado a -18°C durante 2 horas. Filtração proporcionou o produto **6** (300 mg, 0,33 mmol, 33%) como cristais marrom escuro.

NMR em CDCl₃ δ ³¹P 32,89 (br.) ppm; ¹H δ = 19,61 (s, 1H), 9,04 (s, br, 1H), 7,95 (d, J = 7,7 Hz, 1H), 7,70 (d, J = 7,8 Hz, 1H), 7,59 (t, br, J = 6,8 Hz, 1H), 7,51 (d, J = 8,8 Hz, 1H), 7,39 (t, br, J = 7,3 Hz, 1H), 7,06 (s, br, 2H), 6,97 (m, 1H), 6,94 (m, 1H), 6,69 (s, br, 1H), 5,62 (br, 1H), 2,50 (m 6H), 2,36 (s, 3H), 2,0-0,94 39H ppm, IR (ATR)λ⁻¹ = 2923 (vs), 2849 (s), 1444 (m), 1388 (m), 1314 (m), 1262 (m), 1004 (w, br.), 843 (m), 732 (m) cm⁻¹, MS(ESI) m/e = 896 (100) [M⁺], 861 (3), 305 (43), 281 (31).

Exemplo 7

Preparo de diclorobis(2-naftilmetilideno)[1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-4,5-dimetilimidazol-2-il](tríciclo-hexilfosfano)rutênio(II) (**7**)



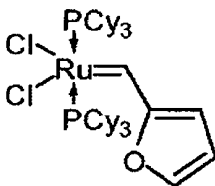
4,5-Dimetil-1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)imidazolin-2-ilideno (400 mg, 1.2 mmol) foi adicionado a uma solução de complexo **5** (873 mg, 1 mmol) em tolueno seco (30 ml) e a mistura foi agitada em temperatura ambiente sob uma atmosfera de argônio durante 30 minutos. A mistura de reação é evapo-

rada sob pressão reduzida e agitada com MeOH (15 ml). Os cristais precipitados foram filtrados e identificados como complexo de iniciação **5**. O filtrado foi evaporado para metade de seu volume e armazenado gelado em um refrigerador. Os cristais violeta-marrom escuro de produto **7** puro são filtrados e secos sob pressão reduzida.

NMR em CDCl_3 δ ^{31}P 32,12 (br,) ppm; ^1H δ = 20,12 e 19,59 (s, 1H), 9,62 e 9,05 (br, 1H), 7,94 (d, J = 8,0 Hz, 1H), 7,69 (d, J = 8,0 Hz, 1H), 7,59 (t, br, J = 7,0 Hz, 1H), 7,50 (d, J = 8,2 Hz, 1H), 7,39 (t, br, J = 7,6 Hz, 1H), 7,06 (s, br, 2H), 6,69 (s, br, 1H), 5,58 (s, br, 1H), 2,35 (s, 3H), 2,21 (m, 3H), 1,74 (s, 3H), 1,65 (s, 3H), 2,6-0,8 (m, 45H) ppm, IR (ATR) λ^{-1} = 2921 (vs), 2847 (s), 1443 (m), 1361 (m), 1309 (m), 1259 (w), 1005 (w), 848 (m), 748 (m) cm^{-1} .

Exemplo 8

Preparo de diclorobis(triciclo-hexilfosfano)(2-furilmetilideno)rutênio(II) (**8**)



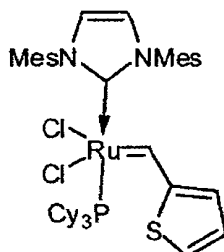
$\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}_2$ (5,6 g, 20 mmols) foi suspenso em *i*PrOH (200 ml) sob uma atmosfera de Ar. DBU (6,6 ml, 44 mmols) e PCy_3 (12,34 g, 44 mmols) foram adicionados. A suspensão marrom obtida foi agitada a 80°C durante 1 hora. THF (100 ml) foi, então, adicionado e a mistura foi agitada a 80°C durante mais 30 minutos. A mistura de reação foi, então, esfriada para 10°C e solução de HCl (c = 2 M em Et_2O , 24 ml) foi adicionada. Após agitação durante for 5 minutos, trimetil-sililacetileno (8,3 ml, 60 mmols) foi adicionado à mistura de reação e a mistura foi agitada durante 20 minutos. 2-Vinilfurano (9,4 g, 100 mmols) foi subsequentemente adicionado. Após agitação em um banho de gelo durante 3 horas, o complexo **8** foi isolado como um sólido violeta escuro, totalmente lavado com metanol gelado e seco sob pressão reduzida. Rendimento: 13,9 g (85%)

NMR em CDCl_3 δ ^{31}P 37,03 ppm; ^1H δ 18,79 (s, 1H), 8,12 (s, br, 1H), 7,74 (s, br, 1H), 6,43 (dd, J = 3,58 Hz, J = 1,74 Hz, 1H), 2,64 (m, 6H), 1,81-

1,67 (m, 33H), 1,48-1,41 (m, 12H), 1,27-1,14 (m, 21H) ppm.

Exemplo 9

Preparo de dicloro(tien-2-ilmetilideno)(1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)imidazol-2-ilideno)[triciclo-hexilfosfano]rutênio(II) (**9**)



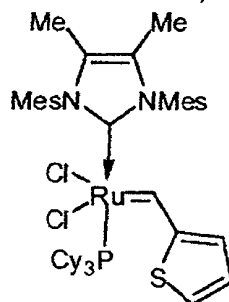
5 A solução de 1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)imidazolin-2-ilideno (16 mmols em 52 ml de tolueno) foi adicionada a uma solução de complexo **4** (8,3 g, 10 mmol) em tolueno (400 ml) sob uma atmosfera de argônio. A mistura de reação foi agitada em temperatura ambiente durante 4 horas e subsequentemente lavada com água (2 × 100 ml). A fase orgânica foi mistu-

10 rada com 50 ml de heptano e concentrada por meio de evaporação. Filtração, lavagem com hexano e subsequentemente com metanol e secagem sob pressão reduzida proporcionaram o produto **9** (6,14 g, 72%) como um sólido violeta escuro.

15 NMR em CDCl_3 δ ^{31}P 31,00 (40%) e 30,65 (60%) ppm; ^1H δ = 18,63 e 18,52 (s, 1H), 8,65 e 7,78 (br, s, 1H), 7,45 e 6,73 (br, s, 1H), 7,04 e 7,00 (br, s, 2H), 6,98 (s, 1H), 6,97 (s, 1H), 6,83 e 6,80 (br, s, 2H), 6,10 e 6,08 (br, s, 1H), 2,51 (s, 3H), 2,34 (s, 6H), 2,27 (m, 6H), 2,08 (s, 3H), 1,96 e 1,90 (br, s, 3H), 1,60-0,85 (m, 30H) ppm.

Exemplo 10

20 Preparo de dicloro(tien-2-ilmetilideno)[1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-4,5-dimetilimidazol-2-ilideno](triciclo-hexilfosfano)rutênio(II) (**10**)

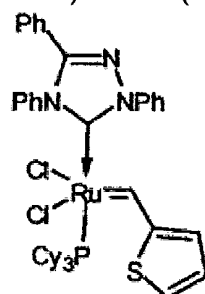


A solução de 4,5-dimetil-1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)imidazolin-2-ilideno (16 mmols em 52 ml de tolueno) foi adicionada a uma solução de complexo **4** (8,3 g, 10 mmols) em tolueno (400 ml) sob uma atmosfera de argônio. A mistura de reação foi agitada em temperatura ambiente durante 4 horas e subsequentemente lavada com água (2 × 100 ml). A fase orgânica foi misturada com 50 ml de heptano e concentrada por meio de evaporação. Filtração, lavagem com hexano e subsequentemente com metanol e secagem sob pressão reduzida proporcionaram o produto **10** (4,74 g, 54%) como um sólido violeta escuro.

NMR em CDCl_3 δ ^{31}P 30,16 (37%) e 29,65 (63%) ppm; ^1H δ = 18,64 e 18,52 (br, s, 1H), 8,66 e 7,76 (br, s, 1H), 7,42 e 6,72 (br, s, 1H), 7,03 e 6,99 (br, s, 2H), 6,82 e 6,79 (br, s, 2H), 6,07 e 6,05 (br, s, 1H), 2,45 (s, 3H), 2,34 (s, 3H), 2,26 (m, 9H), 2,07 (s, 3H), 1,88 e 1,83 (s, 3H), 1,74 (s, 3H), 1,71 (s, 3H), 1,60-0,85 (m, 30H) ppm.

15 **Exemplo 11**

Preparo de dicloro(tien-2-ilmetilideno)(1,3,4-trifenil-4,5-di-hidro-1H-1,2,4-triazol-5-ilideno)(triciclo-hexilfosfano)rutênio(II) (**11**)



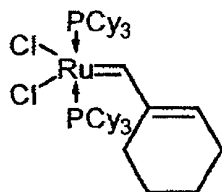
1,3,4-Trifenil-4,5-di-hidro-1H-1,2,4-triazol-5-ilideno (450 mg, 1.5 mmol) foi adicionado a uma solução de complexo **4** (829 mg, 1 mmol) em seco tolueno (20 ml) e a mistura foi agitada durante a noite em temperatura ambiente sob uma atmosfera de argônio. A mistura de reação foi evaporada sob pressão reduzida e misturada com hexano (15 ml). O sólido precipitado foi filtrado, totalmente lavado com hexano gelado e seco sob pressão reduzida. Rendimento: 662 mg (78%).

NMR em CDCl_3 δ ^{31}P 26,64 (40%) e 26,03 (60%) ppm; ^1H δ = 18,66 (J = 5.07 Hz) e 18,47 (J = 3,0 Hz) (br. d, 1H), 8,56 e 7,85 (br. d, J = 6 Hz, 1H), 8,18 (d, J = 7,52 Hz, 1H), 7,8-7,1 (m, 16H), 2,17 (br. m, 3H), 1,7-

1,05 (br. m, 30H) ppm

Exemplo 12

Preparo de diclorobis(triciclo-hexilfosfano)(1-ciclo-hexenilmetilideno)rutênio(II) (12)

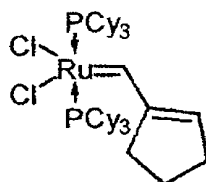


- 5 Complexo 1 (761 mg, 1 mmol) foi adicionado a uma solução gelada de 1-vinilciclo-hexeno (648 mg, 6 mmols) em THF seco (5 ml) e a mistura foi agitada durante a noite a 4°C sob uma atmosfera de argônio. A mistura de reação foi misturada com MeOH (30 ml). O sólido precipitado foi filtrado, totalmente lavado com MeOH gelado e seco sob pressão reduzida. Rendimento: 410 mg (50%).

10 NMR em C₆D₆ δ ³¹P 36,32 ppm; ¹H δ = 19,08 (s, 1H), 7,21 (s, 1H), 2,87 (m, 2H), 2,60 (m, 6H), 1,95-1,11 (m, 66H) ppm

Exemplo 13

- 15 Preparo de diclorobis(triciclo-hexilfosfano)(1-ciclopentilmetilideno)rutênio(II) (13)



- 20 Complexo 1 (761 mg, 1 mmol) foi adicionado a uma solução gelada de 1-vinilciclopenteno (470 mg, 5 mmols) em THF seco (5 ml) e a mistura foi agitada durante a noite a 4°C sob uma atmosfera de argônio. A mistura de reação foi misturada com MeOH (30 ml). O sólido precipitado foi filtrado, totalmente lavado com MeOH gelado e seco em pressão reduzida. Rendimento: 350 mg (43%).

20 NMR em C₆D₆ δ ³¹P 37,26 ppm; ¹H δ = 19,30 (s, 1H), 6,97 (s, 1H), 3,14 (m, 2H), 2,60 (m, 6H), 1,95-1,11 (m, 64H) ppm

Exemplo 14

Metatase por fechamento de anel de N,N-dialil-p-tolueno-sulfonamida

Uma solução de N,N-dialil-p-tolueno-sulfonamida (0,350 mmol, 84 mg) em 17,5 ml de tolueno foi misturada com um complexo de Ru-carbeno de acordo com a invenção como o catalisador sob argônio e agitada a 80°C. Aqui, argônio foi introduzido diretamente na mistura de reação através de um capilar. 200 µl de uma alíquota de solução de reação foram adicionados a 500 µl de solução de etil vinil éter a 2M em cloreto de metileno e analisada por meio de GC.

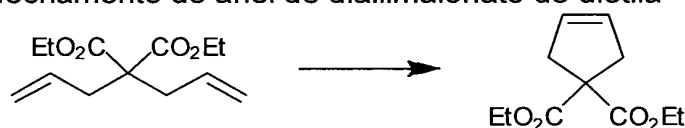
Na presença de complexo **4** (0,1 mol%), uma conversão de 93% foi observada após 15 minutos.

Na presença de complexo **5** (0,1 mol%), uma conversão de 99% foi observada após 40 minutos.

Na presença de complexo **6** (0,05 mol%), uma conversão de 98% foi observada após 40 minutos.

15 Exemplo 15

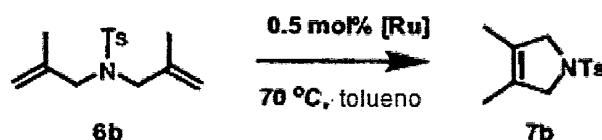
Metatase por fechamento de anel de dialilmalonato de dietila



Uma solução de dialilmalonato de dietila em diclorometano (c = 3M) foi misturada com 0,1 mol% de catalisador **5** sob argônio e agitada a 40°C. 200 µl de uma alíquota de solução de reação foram adicionados a 500 µl de solução de etil vinil éter a 2M em cloreto de metileno e analisada por meio de GC. Na presença de complexo **5**, uma conversão de 99% foi observada após 3 horas.

Exemplo 16

Metatase por fechamento de anel de N,N-dimetilil-p-tolueno-sulfonamida

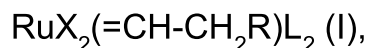


25 Uma solução de N,N-dimetilil-p-tolueno-sulfonamida (2 mmols, 559 mg) em 100 ml de tolueno foi misturada com o complexo de Ru-carbeno de acordo com a invenção as catalisador sob argônio e agitada a 80°C. A-

qui, argônio foi introduzido diretamente na mistura de reação através de um capilar. 200 μl de uma alíquota de solução de reação foram adicionados a 500 μl de solução de etil vinil éter a 2M em cloreto de metileno e analisada por meio de GC. Na presença de complexo **7** (0,5 mol%), uma conversão de 5 70% foi observada após 10 minutos.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para o preparo de complexos de rutênio da fórmula geral (I):



na qual:

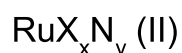
X é um ligante aniônico,

R é hidrogênio ou um radical (C₁-C₁₈)-alquila, (C₃-C₈)-cicloalquila, (C₂-C₇)-heterocicloalquila, (C₆-C₁₄)-arila ou (C₃-C₁₄)-heteroarila, e

L é um doador de elétrons não carregado ligante,

o dito processo sendo caracterizado pelo fato de que:

(A) um sal de metal Ru da fórmula geral (II):



na qual:

x é um número inteiro maior do que ou igual a 2, e

X é conforme definido acima,

y é um número inteiro maior do que ou igual a 0

e $y \geq 1$;

os ligantes N são idênticos ou diferentes ligantes de coordenação não carregados;

é reagido com L na presença de uma base e agentes de redução, e

(B) subsequentemente reagido com um sililalcino da fórmula geral (III):

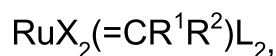


na qual:

R é conforme definido acima,

os radicais R' são radicais idênticos ou diferentes os quais podem ser selecionados do grupo consistindo em hidrogênio, (C₁-C₈)-alquila, (C₁-C₈)-alcóxi, (C₆-C₁₀)-arilóxi, (C₆-C₁₀)-arila.

2. Processo para o preparo de complexos de rutênio da fórmula geral:



na qual:

X e L têm os significados fornecidos na reivindicação 1, e

R¹ é hidrogênio ou um radical (C₁-C₁₈)-alquila ou (C₃-C₈)-cicloalquila ou (C₂-C₇)-heterocicloalquila, (C₆-C₁₄)-arila ou (C₃-C₁₄)-heteroarila, e R² é um radical (C₆-C₁₄)-arila ou (C₃-C₁₄)-heteroarila e os radicais R¹ e R² podem ter um anel de 5-7 elementos,

o dito processo sendo caracterizado pelo fato de que:

(A) um sal de metal Ru da fórmula geral (II):



na qual:

X, N e os números inteiros x e y têm os significados fornecidos na reivindicação 1;

é reagido com L na presença de base e agentes de redução, e

(B) subsequentemente reagido com um sililalcino da fórmula geral (III):



na qual:

R e R' têm os significados fornecidos na reivindicação 1, e

(C) subsequentemente reagido com um alceno da fórmula geral (IV):



na qual:

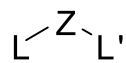
R¹ e R² têm os significados fornecidos acima.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que o ligante doador de elétrons não carregado L é selecionado do grupo consistindo em fosfanos, fosfinitas, fosfonitas e

fosfitas.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que L é selecionado do grupo consistindo em trifenilfosfano, tri-isopropilfosfano, triciclo-hexilfosfano e 9-ciclo-hexil-9-fosfabiciclo[3.3.1]nonano.

5. Processo, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que L₂ é selecionado do grupo consistindo em ligantes bidentados da fórmula geral :



na qual:

L e L' podem ser idênticos ou diferentes e são selecionados do grupo consistindo em -PR¹R², -P(OR¹)(OR²), -NR¹R² e carbeno heterocíclico, e Z é uma ligação em ponte a qual liga covalentemente os dois grupos.

6. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que x=3 e y=0 para o sal de metal Ru da fórmula geral RuX_xN_y e a redução do sal de metal Ru é realizada por meio de hidrogênio na presença de agente de redução metálico.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que magnésio é usado como agente de redução.

8. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que um excesso de ligante básico é usado como base.

9. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que x≥2 e y>0 para o sal de metal Ru da fórmula geral RuX_xN_y e a redução do sal de metal Ru é realizada por meio de álcool ou do complexo de ácido fórmico-trietilamina.

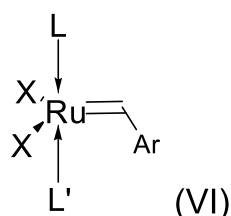
10. Processo, de acordo com a reivindicação 9, caracteri-

zado pelo fato de que um álcool secundário é usado como um agente de redução.

11. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizado pelo fato de que uma amina é usada como base.

12. Processo, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que trietilamina ou 1,8-diazobicyclo[5.4.0]undec-7-eno é usado como base.

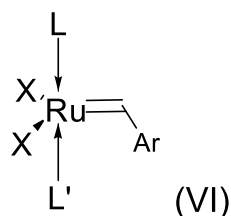
13. Complexo de Ru-carbeno, caracterizado pelo fato de que apresenta a fórmula geral (VI):



na qual L e L' são idênticos ou diferentes e são, cada um, um doador de elétrons não carregado, X é um ligante aniônico, Ar é um radical naftila ou um radical (C₃-C₁₄)-heteroarila, sendo que Ar pode ser substituído,

sendo que L e L' são selecionados independentemente do grupo consistindo em tri-isopropilfosfano, triciclo-hexilfosfano e 9-ciclo-hexil-9-fosfobicyclo[3.3.1]nonano.

14. Complexo de Ru-carbeno, caracterizado pelo fato de que apresenta a fórmula geral (VI):

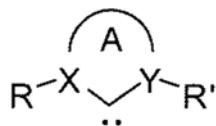


na qual L e L' são diferentes e são, cada um, um doador de elétrons não carregado, X é um ligante aniônico, Ar é um radical naftila ou um radical (C₃-C₁₄)-heteroarila, sendo que Ar pode ser substituído,

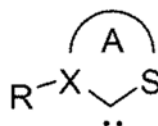
sendo que L é um carbeno heterocíclico e L' é selecionado

do grupo consistindo em tri-isopropilfosfano, triciclo-hexilfosfano e 9-ciclo-hexil-9-fosfabiciclo[3.3.1]nonano,

sendo que o carbeno heterocíclico é um carbeno de uma das fórmulas gerais:



(X)



(XI)

nas quais R e R' podem ser idênticos ou diferentes e podem ser selecionados do grupo consistindo em hidrogênio, (C₁-C₁₈)-alquila, (C₃-C₈)-cicloalquila, (C₂-C₇)-heterocicloalquila, (C₆-C₁₄)-arila e (C₃-C₁₄)-heteroarila, X e Y podem ser, cada um independentemente um do outro, um átomo de nitrogênio ou fósforo e A pode ser parte de uma ligação em ponte C₂-C₄ (saturada ou insaturada, substituída ou não substituída, com os carbonos da ligação em ponte sendo capazes de ser substituídos por heteroátomos).

15. Complexo de Ru-carbeno, de acordo com a reivindicação 13 ou 14, caracterizado pelo fato de que Ar é um radical furila ou tienila.

16. Uso dos complexos de carbeno-Ru, como definidos em qualquer uma das reivindicações 13 a 15, caracterizado pelo fato de que é em reações de metatase.