



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 367 952**

51 Int. Cl.:  
**C07F 15/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09173619 .9**

96 Fecha de presentación : **21.10.2009**

97 Número de publicación de la solicitud: **2182001**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **05.05.2010**

54 Título: **Procedimiento para producir un complejo de rutenio.**

30 Prioridad: **30.10.2008 JP 2008-279858**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**11.11.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**11.11.2011**

73 Titular/es:  
**TAKASAGO INTERNATIONAL CORPORATION**  
**Nissay Aroma Square 17F 5-37-1, Kamata**  
**Ohta-ku, Tokyo 144-8721, JP**

72 Inventor/es: **Touge, Taichiro y**  
**Nara, Hideki**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para producir un complejo de rutenio

**Campo técnico**

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento para producir un complejo de anillo aromático de rutenio que es importante como precursor para la síntesis de catalizadores, fármacos y materiales funcionales.

**Técnica anterior**

- 10 Se usa un complejo de anillo aromático de rutenio como fuente de rutenio que tiene, como ligando, un compuesto de seis miembros como precursor para catalizadores de hidrogenación y complejos para la transferencia de hidrógeno. Además, en los últimos años, dicho complejo de anillo aromático de rutenio se ha usado como precursor en agentes anti-tumorales y materiales de electrodo de película fina para dispositivos de semiconductores, y por tanto su demanda se encuentra en aumento.

Un procedimiento convencional (i) para producir dicho complejo de anillo aromático de rutenio es someter a reflujo el correspondiente 1,3- o 1,4-ciclohexadieno sustituido y tricloruro de rutenio (III) hidratado en etanol o metanol (J. Chem. Soc., Dalton Trans (1974) p. 233).

- 15 Otro procedimiento convencional (ii) para producir dicho complejo de anillo aromático de rutenio es hacer reaccionar  $[\text{RuCl}_2(\text{p-cimeno})]_2$ , obtenido por el procedimiento (i) y hexametilbenceno o dureno (1,2,4,5-tetrametilbenceno), que presenta un punto de ebullición mayor que p-cimeno, a temperatura elevada para intercambiar los restos de anillo aromático (Inorg. Chem., 19 (1980) p. 1014-1021 e Inorg. Synth. 21 (1982) p. 74-78).

**Divulgación de la invención**

- 20 **Problemas a resolver por la invención**

- 25 De manera general, el 1,3- o 1,4-ciclohexadieno usado como materia prima en el procedimiento convencional (i) se obtiene sometiendo el correspondiente compuesto aromático a reacción tal como reducción de Birch. La reducción de Birch se lleva a cabo usando amoníaco líquido y sodio metálico o litio metálico y, por tanto, resulta desventajosa para aplicación a escala industrial ya que, por ejemplo, se requiere un equipamiento de ultra-baja temperatura para llevar a cabo la reacción y el tratamiento del amoníaco después de la reacción no resulta sencillo.

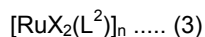
- 30 Por otra parte, el procedimiento convencional (ii) requiere completamente un compuesto aromático, que presenta un punto de ebullición más elevado que el de p-cimeno presente como compuesto aromático en el complejo de materia prima  $[\text{RuCl}_2(\text{p-cimeno})]_2$  para llevar a cabo la reacción, pero dicho compuesto aromático que se pueden usar para la reacción se encuentra muy limitado. Además, existe una posibilidad de que el complejo obtenido se descomponga en por sí mismo ya que la reacción tiene lugar a temperatura elevada.

Por tanto, es un objetivo de la presente invención proporcionar un nuevo procedimiento para producir de forma simple y eficaz un complejo de anillo aromático de rutenio que se pueda usar también como procedimiento de producción industrial.

**Medios para resolver los problemas**

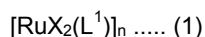
- 35 Con el fin de conseguir el objetivo, los presentes inventores han estudiado profundamente, y como resultado de ello, han encontrado que se puede obtener el correspondiente complejo de anillo aromático de rutenio mediante calentamiento y agitación, en un recipiente de reacción sellado herméticamente, de un complejo de anillo aromático de rutenio, por ejemplo, un complejo de anillo aromático de rutenio  $[\text{RuCl}_2(\text{p-cimeno})]_2$  y un compuesto aromático cuyo punto de ebullición es menor que el de p-cimeno.

- 40 Por consiguiente, la presente invención proporciona un procedimiento para producir un complejo de rutenio representado por medio de la siguiente fórmula general (3):



(en la que Ru representa un átomo de rutenio, X representa un átomo de halógeno,  $\text{L}^2$  representa un compuesto aromático y n es un número natural de 2 ó más),

- 45 incluyendo el procedimiento calentar y agitar, en un recipiente de reacción herméticamente sellado, un complejo de rutenio representado por medio de la fórmula general siguiente (1):



(en la que Ru representa un átomo de rutenio, X representa un átomo de halógeno,  $\text{L}^1$  representa un compuesto aromático y n es un número natural de 2 ó más) y

un compuesto aromático representado por medio de la siguiente fórmula general (2):

$L^2 \dots (2)$

(en la que  $L^2$  representa un compuesto aromático cuyo punto de ebullición es menor que el de  $L^1$ ).

Más específicamente, la presente invención proporciona los siguientes de (1) a (3).

- 5 (1) Un procedimiento para producir un complejo de rutenio representado por medio de la fórmula general siguiente (3):

$[RuX_2(L^2)]_n \dots (3)$

(en la que Ru representa un átomo de rutenio, X representa un átomo de halógeno,  $L^2$  representa un compuesto aromático y n es un número natural de 2 ó más),

- 10 incluyendo el procedimiento calentar y agitar, en un recipiente de reacción herméticamente sellado, un complejo de rutenio representado por medio de la fórmula general siguiente (1):

$[RuX_2(L^1)]_n \dots (1)$

(en la que Ru representa un átomo de rutenio, X representa un átomo de halógeno,  $L^1$  representa un compuesto aromático y n es un número natural de 2 ó más) y

- 15 un compuesto aromático representado por medio de la siguiente fórmula general (2):

$L^2 \dots (2)$

(en la que  $L^2$  representa un compuesto aromático cuyo punto de ebullición es menor que el de  $L^1$ ).

(2) El procedimiento de producción de acuerdo con el anterior (1), en el que el punto de ebullición del compuesto aromático representado por  $L^1$  es de 80 °C a 250 °C a una atmósfera.

- 20 (3) El procedimiento de producción de acuerdo con el anterior (1) ó (2), en el que el complejo de rutenio representado por medio de la fórmula general (1) es  $[RuCl_2(p\text{-cimeno})]_2$ .

#### Efectos de la invención

- 25 De acuerdo con la presente invención, es posible proporcionar un procedimiento para producir de manera simple un complejo de anillo aromático de rutenio útil como intermedio para catalizadores de hidrogenación etc, con buen rendimiento. El procedimiento de acuerdo con la presente invención no provoca contaminación ambiental y, por tanto, resulta apropiado también como procedimiento de producción industrial.

#### Mejor procedimiento de llevar a cabo la invención

A continuación, se describe la presente invención en detalle.

- 30 Un procedimiento de acuerdo con la presente invención para producir un complejo de rutenio representado por medio de la siguiente fórmula general (3):

$[RuX_2(L^2)]_n \dots (3)$

que incluye hacer reaccionar, en un recipiente de reacción herméticamente sellado, un complejo de rutenio representado por medio de la fórmula general siguiente (1):

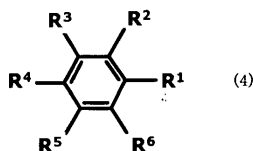
$[RuX_2(L^1)]_n \dots (1)$

- 35 con un compuesto aromático representado por  $L^2$  que tiene un punto de ebullición menor que  $L^1$ .

En las fórmulas generales (1) y (3), X representa un átomo de halógeno. Ejemplos de átomo de halógeno incluyen un átomo de cloro, un átomo de bromo y un átomo de yodo.

- 40 En las fórmulas generales (1) y (3),  $L^1$  y  $L^2$  representan cada uno un compuesto aromático y no se encuentran particularmente limitados con tal de que presenten uno o más anillos aromáticos de seis miembros. Ejemplos preferidos de dicho compuesto aromático incluyen derivados de benceno representados por medio de la fórmula general siguiente (4):

[fórmula 1]



en la que  $R^1$  a  $R^6$  pueden ser iguales o diferentes unos de otros y cada uno puede representar un átomo de hidrógeno, un grupo de hidrocarburo saturado o insaturado, un grupo alcoxi que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo hidroxialquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, o un grupo alcoxycarbonilo, y  $R^1$  y  $R^2$  pueden formar juntos una cadena de alquileo que puede tener un sustituyente o una cadena alquilenoxi que puede tener un sustituyente. El grupo de hidrocarburo saturado representado por  $R^1$  a  $R^6$  es preferentemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono. Ejemplos específicos de tal grupo alquilo incluyen un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, un grupo s-butilo, un grupo isobutilo, un grupo t-butilo, un grupo n-pentilo y un grupo n-hexilo.

El grupo de hidrocarburo insaturado representado por  $R^1$  a  $R^6$  es preferentemente un grupo alqueno o alquino que tiene de 2 a 6 átomos de carbono. Ejemplos específicos de dicho grupo alqueno o alquino incluyen un grupo vinilo, un grupo alilo, un grupo butenilo, un grupo etenilo y un grupo propargilo.

Ejemplos de grupo alcoxi que tiene de 1 a 4 átomos de carbono representado por  $R^1$  a  $R^6$  incluyen un grupo metoxi, un grupo etoxi, un grupo n-propoxi, un grupo isopropoxi, un grupo n-butoxi, un grupo s-butoxi, un grupo isobutoxi y un grupo t-butoxi.

Ejemplos de grupo de hidroxialquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono representado por  $R^1$  a  $R^6$  incluyen un grupo hidroximetilo, un grupo 1-hidroxietilo, un grupo 2-hidroxietilo, un grupo 3-hidroxietilo y un grupo 2-hidroxietil-2-propilo.

El grupo alcoxycarbonilo representado por medio de  $R^1$  a  $R^6$  es, por ejemplo, un grupo alcoxycarbonilo que tiene de 2 a 5 átomos de carbono. Ejemplos específicos de dicho grupo alcoxycarbonilo incluyen un grupo metoxycarbonilo, un grupo etoxycarbonilo, un grupo propoxycarbonilo y un grupo butoxycarbonilo.

La cadena de alquileo formada por  $R^1$  y  $R^2$  es una cadena de alquileo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono. Ejemplos de dicha cadena de alquileo incluyen un grupo metileno, un grupo etileno, un grupo propileno y un grupo trimetileno. Ejemplos de un sustituyente de la cadena de alquileo sustituido incluyen un grupo alquilo y un grupo hidroxilo.

Ejemplos de la cadena alquilenoxi formada por  $R^1$  y  $R^2$  incluyen grupos obtenidos cada uno mediante unión de un átomo de oxígeno a cada uno de ambos extremos de la cadena de alquileo descrita anteriormente.

Ejemplos preferidos del compuesto aromático representado por  $L^1$  y  $L^2$  incluyen: benceno; bencenos alquil-sustituidos tales como p-cimeno, tolueno, o-xileno, m-xileno, p-xileno, mesitileno, hexametilbenceno, etilbenceno, cumeno y t-butilbenceno; bencenos sustituidos con un grupo de hidrocarburo insaturado tales como estireno, alilbenceno y fenilacetileno; bencenos sustituidos con un grupo hidroxialquilo tales como alcohol bencílico y alcohol fenilético; bencenos sustituidos con un grupo alcoxi tales como anisol y etoxibenceno; ésteres de benzoato tales como benzoato de metilo y benzoato de etilo; indano; tetralina y 2-indanol.

De acuerdo con el procedimiento para producir un complejo de anillo aromático de rutenio de la presente invención, se pueden producir un complejo de anillo aromático de rutenio mediante, por ejemplo, reacción de  $[RuCl_2(p\text{-cimeno})]_2$  como material de partida con un compuesto aromático representado por  $L^2$  en un sistema cerrado tal como un autoclave. El compuesto aromático representado por  $L^2$  se usa en una cantidad de preferentemente 10 a 100 equivalentes con respecto al átomo de rutenio. El compuesto aromático representado por  $L^2$  se puede también como disolvente. La temperatura de reacción no se encuentra particularmente limitada con la condición de que sea igual o mayor que el punto de ebullición del compuesto aromático representado por  $L^2$  y es, por ejemplo, de 100 a 250 °C, preferentemente de 150 a 250 °C, más preferentemente de 180 a 210 °C.

El tiempo de reacción es de 2 a 30 horas, preferentemente de 4 a 20 horas. Preferentemente, el procedimiento de producción de acuerdo con la presente invención se lleva a cabo en un gas inerte tal como gas de nitrógeno o gas de argón.

Tras completarse la reacción, se puede obtener el complejo deseado de forma muy simple llevando a cabo las operaciones deseadas de separación tal como filtración, concentración y secado de la mezcla de reacción.

A continuación, se describirá la presente invención con más detalle haciendo referencia a los ejemplos siguientes, pero no se encuentra limitada a ellos. Debe notarse que en cada uno de los ejemplos siguientes y ejemplos comparativos, la identificación y la determinación de la pureza del complejo se llevó a cabo midiendo el espectro de RMN del complejo en un espectrómetro Mercury Plus 300 4N (300 MHz, material de estándar interno: tetrametilsilano) fabricado por Varian Technologies Japan Ltd.

Como se describe, por ejemplo, en Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1997, 36, 318-320, se puede convertir el complejo de anillo aromático de rutenio obtenido por medio del procedimiento de acuerdo con la presente invención en un complejo de diamina de anillo aromático de rutenio mediante reacción con un compuesto de diamina en un disolvente tal como un alcohol en presencia de una base.

## Ejemplo 1

### Síntesis de $[\text{RuCl}_2(\text{mesitileno})]_2$

Se colocaron 109,8 g (180 mmoles) de  $[\text{RuCl}_2(\text{p-cimeno})]_2$  y 625 ml (4,5 mol) de mesitileno en un autoclave sellado herméticamente y se hicieron reaccionar en una atmósfera de nitrógeno a una temperatura interna de 200 °C durante 14 horas para obtener una mezcla de reacción. A continuación, se enfrió la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente, se añadieron 400 ml de heptano a la mezcla de reacción y se enfrió la mezcla resultante con hielo y se agitó. Se enfrió la mezcla resultante hasta -20 °C para precipitar los cristales y se recogieron los cristales por medio de filtración. Se lavaron los cristales con 800 ml de heptano y a continuación se secaron a presión reducida (133,32 Pa, 80 °C) y como resultado se obtuvieron 100,7 g del complejo deseado de  $[\text{RuCl}_2(\text{mesitileno})]_2$  con una pureza de 99% con un rendimiento de 96%.

RMN- $^1\text{H}$  (DMSO- $\text{d}_6$ )  $\delta$ : 2,12 (s,  $\text{CH}_3$ ), 5,44 (s,  $\text{ArH}$ )

## Ejemplo 2

### Síntesis de $[\text{RuCl}_2(\text{tolueno})]_2$

Se colocaron 20 g (32,7 mmoles) de  $[\text{RuCl}_2(\text{p-cimeno})]_2$  y 100 ml (940 mmol) de tolueno en un autoclave sellado herméticamente y se hicieron reaccionar en una atmósfera de nitrógeno a una temperatura de baño de 200 °C durante 7 horas para obtener una mezcla de reacción. A continuación, se enfrió la mezcla de reacción hasta 5 °C para precipitar los cristales y se recogieron los cristales por medio de filtración. Se secaron los cristales a presión reducida (133,32 Pa, 80 °C) y como resultado se obtuvieron 14,9 g del complejo deseado de  $[\text{RuCl}_2(\text{mesitileno})]_2$  con una pureza de 99% con un rendimiento de 88%.

RMN- $^1\text{H}$  (DMSO- $\text{d}_6$ )  $\delta$ : 2,12 (s,  $\text{CH}_3$ ), 5,68 (m,  $\text{ArH}$ ), 5,97 (m,  $\text{ArH}$ ).

## Ejemplo 3

### Síntesis de $[\text{RuCl}_2(\text{m-xileno})]_2$

Se colocaron 20 g (32,7 mmoles) de  $[\text{RuCl}_2(\text{p-cimeno})]_2$  y 100 ml (818 mmol) de m-xileno en un autoclave sellado herméticamente y se hicieron reaccionar en una atmósfera de nitrógeno a una temperatura de baño de 190 °C durante 6 horas para obtener una mezcla de reacción. A continuación, se enfrió la mezcla de reacción hasta -15 °C para precipitar los cristales y se recogieron los cristales por medio de filtración. Se secaron los cristales a presión reducida (133,32 Pa, 80 °C) y como resultado se obtuvieron 17,3 g del complejo deseado de  $[\text{RuCl}_2(\text{m-xileno})]_2$  con una pureza de 99% con un rendimiento de 98%.

RMN- $^1\text{H}$  (DMSO- $\text{d}_6$ )  $\delta$ : 2,10 (s,  $\text{CH}_3$ ), 5,41 (d,  $\text{ArH}$ ), 5,59 (s,  $\text{ArH}$ ), 5,96 (t,  $\text{ArH}$ )

## Ejemplo 4

### Síntesis de $[\text{RuCl}_2(\text{p-xileno})]_2$

Se colocaron 3,05 g (5,0 mmoles) de  $[\text{RuCl}_2(\text{p-cimeno})]_2$  y 30,6 ml (250 mmol) de p-xileno en un autoclave sellado herméticamente y se hicieron reaccionar en una atmósfera de nitrógeno a una temperatura de baño de 200 °C durante 18 horas para obtener una mezcla de reacción. A continuación, se enfrió la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente, se añadieron 60 ml de hexano a la mezcla de reacción y se enfrió la mezcla resultante con hielo hasta 0 °C para precipitar los cristales. Se recogieron los cristales por medio de filtración y se secaron a presión reducida (133,32 Pa, 80 °C) y como resultado se obtuvieron 2,58 g del complejo deseado de  $[\text{RuCl}_2(\text{p-xileno})]_2$  con una pureza de 100% con un rendimiento de 93%.

RMN- $^1\text{H}$  (DMSO- $\text{d}_6$ )  $\delta$ : 2,06 (s,  $\text{CH}_3$ ), 5,74 (d,  $\text{ArH}$ )

**Ejemplo 5****Síntesis de  $[\text{RuCl}_2(\text{o-xileno})]_2$** 

Se colocaron 3,05 g (5,0 mmoles) de  $[\text{RuCl}_2(\text{p-cimeno})]_2$  y 30,5 ml (250 mmol) de o-xileno en un autoclave sellado herméticamente y se hicieron reaccionar en una atmósfera de nitrógeno a una temperatura de baño de 200 °C durante 19 horas para obtener una mezcla de reacción. A continuación, se enfrió la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente, se añadieron 60 ml de hexano a la mezcla de reacción y se enfrió la mezcla resultante con hielo hasta 0 °C para precipitar los cristales. Se recogieron los cristales por medio de filtración y se secaron a presión reducida (133,32 Pa, 80 °C) y como resultado se obtuvieron 2,30 g del complejo deseado de  $[\text{RuCl}_2(\text{o-xileno})]_2$  con una pureza de 89%.

RMN- $^1\text{H}$  (DMSO- $\text{d}_6$ )  $\delta$ : 2,01 (s,  $\text{CH}_3$ ), 5,71-5,78 (m, ArH)

**Ejemplo 6****Síntesis de  $[\text{RuCl}_2(\text{benceno})]_2$** 

Se colocaron 3,05 g (5,0 mmoles) de  $[\text{RuCl}_2(\text{p-cimeno})]_2$  y 36 ml (450 mmol) de benceno en un autoclave sellado herméticamente y se hicieron reaccionar en una atmósfera de nitrógeno a una temperatura de baño de 200 °C durante 17 horas para obtener una mezcla de reacción. A continuación, se enfrió la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente, se añadieron 60 ml de hexano a la mezcla de reacción y se enfrió la mezcla resultante con hielo hasta 0 °C para precipitar los cristales y se recogieron los cristales por medio de filtración. Se secaron los cristales a presión reducida (133,32 Pa, 80 °C) y como resultado se obtuvieron 1,74 g del complejo deseado de  $[\text{RuCl}_2(\text{benceno})]_2$  con una pureza de 86% y un rendimiento de 71 %.

RMN- $^1\text{H}$  (DMSO- $\text{d}_6$ )  $\delta$ : 5,94 (s, ArH)

**Ejemplo 7****Síntesis de  $[\text{RuCl}_2(4\text{-etiltolueno})]_2$** 

Se colocaron 500 g (0,816 mmoles) de  $[\text{RuCl}_2(\text{p-cimeno})]_2$  y 5 ml de 4-etiltolueno en un autoclave sellado herméticamente y se hicieron reaccionar en una atmósfera de nitrógeno a una temperatura de baño de 200 °C durante 18 horas para obtener una mezcla de reacción. A continuación, se concentró la mezcla de reacción, se añadió hexano a la mezcla de reacción y se enfrió la mezcla resultante con hielo hasta 0 °C para precipitar los cristales y se recogieron los cristales por medio de filtración. Se secaron los cristales a presión reducida (133,32 Pa, 80 °C) y como resultado se obtuvieron 360 mg del complejo deseado de  $[\text{RuCl}_2(4\text{-etiltolueno})]_2$  con una pureza de 70% y un rendimiento de 75 %.

RMN- $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 1,20-1,26 (t,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2,18 (s,  $\text{ArCH}_3$ ), 2,52-2,60 (q,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 5,32-5,40 (m, ArH)

**Ejemplo 8****Síntesis de  $[\text{RuCl}_2(\text{etilbenceno})]_2$** 

Se llevó a cabo la reacción de la misma manera y usando la misma cantidad de reactivo que en el Ejemplo 7, empleando etilbenceno en lugar de 4-etiltolueno, y se obtuvieron 320 mg del complejo deseado  $[\text{RuCl}_2(\text{etilbenceno})]_2$  con una pureza de 65 % y un rendimiento de 70 %.

RMN- $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 1,12-1,26 (t,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2,53-2,61 (q,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 5,37-5,40 (m, ArH), 5,55-5,58 (m, ArH), 5,64-5,68 (m, ArH)

**Ejemplo 9****Síntesis de  $[\text{RuCl}_2(\text{terc-butilbenceno})]_2$** 

Se llevó a cabo la reacción de la misma manera y usando la misma cantidad de reactivo que en el Ejemplo 7, empleando terc-butilbenceno en lugar de 4-etiltolueno, y se obtuvieron 410 mg del complejo deseado  $[\text{RuCl}_2(\text{terc-butilbenceno})]_2$  con una pureza de 70 % y un rendimiento de 82 %.

RMN- $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 1,40 (s,  $\text{CCH}_3$ ), 5,60-5,64 (m, ArH), 5,67-5,69 (m, ArH), 5,82-5,84 (m, ArH).

**Ejemplo 10****Síntesis de  $[\text{RuCl}_2(\text{cumeno})]_2$** 

- 5 Se llevó a cabo la reacción de la misma manera y usando la misma cantidad de reactivo que en el Ejemplo 7, empleando cumeno (isopropil benceno) en lugar de 4-etiltolueno, y se obtuvieron 380 mg del complejo deseado  $[\text{RuCl}_2(\text{cumeno})]_2$  con una pureza de 68 % y un rendimiento de 80 %.

RMN- $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 1,25-1,27 (s,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 2,90-2,94 (s,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 5,45-5,47 (d,  $\text{ArH}$ ), 5,57-5,60 (m,  $\text{ArH}$ ), 5,63-5,67 (m,  $\text{ArH}$ )

**Ejemplo 11**

- 10 **Síntesis de  $[\text{RuCl}_2(\text{propilbenceno})]_2$**

Se llevó a cabo la reacción de la misma manera y usando la misma cantidad de reactivo que en el Ejemplo 7, empleando propilbenceno en lugar de 4-etiltolueno, y se obtuvieron 310 mg del complejo deseado  $[\text{RuCl}_2(\text{propilbenceno})]_2$  con una pureza de 58 % y un rendimiento de 65 %.

- 15 RMN- $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0,93-0,98 (t,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1,56-1,64 (m,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2,49-2,55 (m,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 5,36-5,38 (d,  $\text{ArH}$ ), 5,55-5,58 (m,  $\text{ArH}$ ), 5,63-5,68 (m,  $\text{ArH}$ )

**Ejemplo 12****Síntesis de  $[\text{RuCl}_2(\text{indano})]_2$** 

- 20 Se llevó a cabo la reacción de la misma manera y usando la misma cantidad de reactivo que en el Ejemplo 7, empleando indano en lugar de 4-etiltolueno, y se obtuvieron 402 mg del complejo deseado  $[\text{RuCl}_2(\text{indano})]_2$  con una pureza de 70 % y un rendimiento de 85 %.

RMN- $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 1,99-2,02 (m,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ), 2,31-2,33 (m,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ), 2,31-2,37 (m,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ), 2,88-2,93 (m,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ), 5,53-5,60 (m,  $\text{ArH}$ )

**Ejemplo comparativo 1**

Reacción de conversión de  $[\text{RuCl}_2(\text{p-cimeno})]_2$  en  $[\text{RuCl}_2(\text{mesitileno})]_2$

- 25 Se mezclaron 2,2 g (3,6 mol) de  $[\text{RuCl}_2(\text{p-cimeno})]_2$  y 12,5 ml (90,0 mmol) de mesitileno en un matraz de doble cuello equipado con un condensador de reflujo y se hicieron reaccionar a reflujo a presión atmosférica y a una temperatura de baño de 200 °C y una temperatura interna de 155 °C durante 17 horas para obtener la mezcla de reacción. Posteriormente, se enfrió la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente, se añadieron 20 ml de hexano y se enfrió con hielo hasta 0 °C para precipitar los cristales. Se recogieron los cristales mediante filtración y
- 30 posteriormente se secaron a presión reducida (133,32 Pa, 80 °C) para obtener el producto de reacción. Se analizó el producto de reacción por RMN- $^1\text{H}$ , y como resultado de ello, se encontró que la velocidad de conversión en el complejo deseado  $[\text{RuCl}_2(\text{mesitileno})]_2$  fue de aproximadamente 25 %.

**Ejemplo comparativo 2**

Reacción de conversión de  $[\text{RuCl}_2(\text{p-cimeno})]_2$  en  $[\text{RuCl}_2(\text{mesitileno})]_2$

- 35 Se mezclaron 2,2 g (3,6 mol) de  $[\text{RuCl}_2(\text{p-cimeno})]_2$  y 12,5 ml (90,0 mmol) de mesitileno en un matraz de doble cuello equipado con un condensador de reflujo y se hicieron reaccionar a reflujo a presión atmosférica y a una temperatura de baño de 200 °C y una temperatura interna de 155 °C durante 24 horas para obtener la mezcla de reacción. Posteriormente, se enfrió la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente, se añadieron 20 ml de hexano y se enfrió con hielo hasta 0 °C para precipitar los cristales. Se recogieron los cristales mediante filtración y
- 40 posteriormente se secaron a presión reducida (133,32 Pa, 80 °C) para obtener el producto de reacción. Se analizó el producto de reacción por RMN- $^1\text{H}$ , y como resultado de ello, se encontró que la velocidad de conversión en el complejo deseado  $[\text{RuCl}_2(\text{mesitileno})]_2$  fue de aproximadamente 25 %.

**Ejemplo comparativo 3**

Reacción de conversión de  $[\text{RuCl}_2(\text{p-cimeno})]_2$  en  $[\text{RuCl}_2(\text{mesitileno})]_2$

- 45 Se mezclaron 0,87 g (1,42 mol) de  $[\text{RuCl}_2(\text{p-cimeno})]_2$  y 50,0 ml (416 mmol) de mesitileno en un matraz de doble cuello equipado con un condensador de reflujo y se hicieron reaccionar a reflujo a presión atmosférica y a una temperatura de baño de 200 °C y una temperatura interna de 155 °C durante 24 horas para obtener la mezcla de reacción. Posteriormente, se enfrió la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente, se añadieron 50 ml de hexano y se enfrió con hielo hasta 0 °C para precipitar los cristales. Se recogieron los cristales mediante filtración y

posteriormente se secaron a presión reducida (133,32 Pa, 80 °C) para obtener el producto de reacción. Se analizó el producto de reacción por RMN-<sup>1</sup>H, y como resultado de ello, se encontró que la velocidad de conversión en el complejo deseado [RuCl<sub>2</sub>(mesitileno)]<sub>2</sub> fue de aproximadamente 61 %.

#### **Ejemplo de referencia**

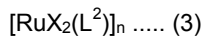
- 5 Se añadieron 0,76 ml (5,46 mmol) de trietilamina y 26 ml de 2-propanol a 0,72 g (1,36 mol) de [RuCl<sub>2</sub>(tolueno)]<sub>2</sub> y 1,0 g (2,73 mmol) de (1R, 2R)-N-p-toluensulfonil etilendiamina (en lo sucesivo, denominado (R, R)-TsDPEN) y se calentaron y agitaron a 80 °C durante 1 hora para obtener la disolución de reacción. A continuación, se enfrió la disolución y posteriormente se concentró para precipitar los cristales. Se recogieron los cristales mediante filtración, se lavaron con una pequeña cantidad de agua, y se secaron a presión reducida. Como resultado de ello, se obtuvieron 1,5 g (rendimiento: 88 %) de cristales de cloro blanco amarronado de RuCl[(R, R)-TsDPEN](tolueno). De la misma forma que se ha descrito anteriormente, se obtuvieron cristales de color amarillo de RuCl[(R, R)-TsDPEN](m-xileno) con un rendimiento de 82 % y se obtuvieron cristales de color naranja de RuCl[(R, R)-TsDPEN](p-xileno) con un rendimiento de 93 %.
- 10

#### **Aplicabilidad industrial**

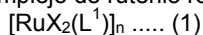
- 15 La presente invención proporciona un procedimiento para producir de forma simple y eficaz un complejo con anillo aromático de rutenio útil desde el punto de vista industrial y que tiene aplicabilidad industrial.

# REIVINDICACIONES

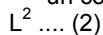
1. Un procedimiento para producir un complejo de rutenio representado por medio de la siguiente fórmula general (3):



5 (en la que Ru representa un átomo de rutenio, X representa un átomo de halógeno,  $\text{L}^2$  representa un compuesto aromático y n es un número natural de 2 ó más),  
comprendiendo el procedimiento calentar y agitar, en un recipiente de reacción herméticamente sellado, un complejo de rutenio representado por medio de la fórmula general siguiente (1):



10 (en la que Ru representa un átomo de rutenio, X representa un átomo de halógeno,  $\text{L}^1$  representa un compuesto aromático y n es un número natural de 2 ó más) y  
un compuesto aromático representado por medio de la siguiente fórmula general (2):



(en la que  $\text{L}^2$  representa un compuesto aromático cuyo punto de ebullición es menor que el de  $\text{L}^1$ ).

15 2. El procedimiento de producción de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el punto de ebullición del compuesto aromático representado por  $\text{L}^1$  es de 80 °C a 250 °C a una atmósfera.

3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en el que el complejo de rutenio representado por medio de la fórmula general (1) es  $[\text{RuCl}_2(\text{p-cimeno})]_2$ .