

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 557 463**

51 Int. Cl.:

C07F 15/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.06.2011 E 11731101 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.10.2015 EP 2585474**

54 Título: **Complejos a base de rutenio**

30 Prioridad:

22.06.2010 EP 10166820

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

26.01.2016

73 Titular/es:

**FIRMENICH SA (100.0%)
1, route des Jeunes, P.O. Box 239
1211 Geneva 8, CH**

72 Inventor/es:

**BONOMO, LUCIA;
DUPAU, PHILIPPE y
BONNAUDET, SERGE**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 557 463 T3

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

Complejos a base de rutenio

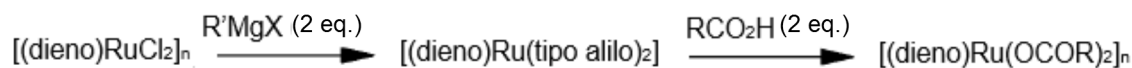
Campo técnico

5 La presente invención se refiere al campo de la catálisis y, más particularmente, a un tipo específico de complejos de carbonato de rutenio, así como su preparación, como precursores útiles para un número de complejos de carboxilato de Ru. Dichos complejos de rutenio específicos poseen un número de ventajas importantes sobre los precursores similares conocidos de la técnica anterior.

Técnica anterior

10 Algunos complejos de carboxilato de rutenio de fórmula general $[\text{Ru}(\text{dieno})(\text{OOCR})_2]_n$, con n igual a 1 o 2, se han descrito como compuestos de partida útiles para la preparación de un número de complejos de rutenio-difósforo (PP) de fórmula $[\text{Ru}(\text{PP})(\text{OOCR})_2]$, que son buenos catalizadores para la hidrogenación de dobles enlaces carbono-carbono (por ejemplo véase O. Albers y col. J. Organomet. Chem, 1984, C62, 272; Ohta T. y col. en J. Org. Chem, 1987, 52, 3174-3176; Noyori R. y col. en J. Am. Chem. Soc., 1986, 7117-7119; o Takaya H. y col. en Am. Chem. Soc., 1987, 109, 1596-1597).

15 A pesar de su utilidad, solamente se describe en la bibliografía la síntesis indirecta (es decir más de una etapa) de dicho $[\text{Ru}(\text{dieno})(\text{OOCR})_2]_n$ a partir de $[(\text{dieno})\text{Ru}(\text{alilo})_2]$ (que es uno de los materiales de partida disponibles en el mercado más comunes). En efecto, las preparaciones informadas de $[\text{Ru}(\text{dieno})(\text{OOCR})_2]_n$ requieren intermedios del tipo $[(\text{dieno})\text{Ru}(\text{metilalilo})_2]$, como se muestra en el siguiente esquema:



R' = tipo alilo

20 De esta manera, se ha descrito la preparación de algunos complejos del tipo $[(\text{dieno})\text{Ru}(\text{OOCR})_2]_n$, en el que el dieno es COD o NBD y R es CF_3 , CCl_3 , CHCl_2 , CH_3 o algún arilo (véase H. Doucet y col., Tetrahedron Asymmetry, 1996, 7, 525-528; B. Heiser y col., Tetrahedron Asymmetry, 1991, 2 (1), 51-62; M.O. Albers y col., Inorganic Syntheses, 1989, 26, 249-58; o M.O. Albers y col. J. Organomet. Chem, 1984, C62, 272).

La ruta sintética descrita en aquellas publicaciones padece los siguientes inconvenientes principales:

- 25 - la síntesis de los intermedios alilo, tales como $[(\text{dieno})\text{Ru}(\text{bismetilalilo})_2]$, obtenido a partir de $[\text{Ru}(\text{dieno})\text{Cl}_2]_n$, es muy diluida y requiere el uso de un reactivo Grignard y los intermedios obtenidos son sólo medianamente estables, tanto en solución como en estado sólido, complicando de esta manera una implementación industrial de tales funciones sintéticas;
- 30 - la preparación de $[\text{Ru}(\text{dieno})(\text{OOCR})_2]_n$ con el procedimiento de la técnica anterior requiere al menos dos etapas partiendo de $[\text{Ru}(\text{dieno})\text{Cl}_2]_n$ y requiere la formación de un intermedio difícil de manejar;
- el desplazamiento del ligando metilalilo por protonación se muestra solamente usando ácidos haloacéticos o algún ácido arilcarboxílico, es decir este procedimiento no es general;
- 35 - $[(\text{COD})\text{Ru}(\text{acetato})_2]$ no podría obtenerse directamente a partir del complejo *bis*-metilalilo y se ha sintetizado a partir de $[(\text{COD})\text{Ru}(\text{OCCF}_3)_2]_2$ por intercambio de ligando aniónico con sales de acetato, añadiendo de esta manera una etapa adicional al procedimiento global. Además el rendimiento global de su preparación es bastante pobre.

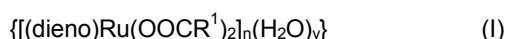
Por lo tanto hay una necesidad de un procedimiento mejorado para obtener complejos del tipo $[(\text{dieno})\text{Ru}(\text{OOCR})_2]_n$, en el que no se requieran intermedios del tipo $[(\text{dieno})\text{Ru}(\text{bismetilalilo})_2]$.

40 Se ha descrito la preparación de complejos de carbonato de rutenio y sus usos como precursores en la preparación de complejos de rutenio adicionales (véase B. Demersman y col. Eur. J. Inorg. Chem. 2006, 1174-1181).

Descripción de la invención

45 Los presentes inventores han descubierto sorprendentemente que los complejos $[(\text{dieno})\text{Ru}(\text{OOCR})_2]_n$ pueden obtenerse directamente, en una etapa, a partir de un nuevo precursor, en la forma de un complejo de carbonato de Ru, haciendo reaccionar dicho precursor con un ácido carboxílico en unas condiciones de reacción específicas convenientes y altamente productivas.

Para superar los problemas anteriormente mencionados, la presente invención se refiere a un proceso para la preparación de un compuesto de fórmula



en la que n es 1 o 2;
v es 0 o 1;

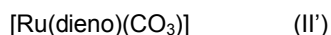
"dieno" representa un compuesto hidrocarburo C₄-C₁₅ lineal o ramificado que comprende dos dobles enlaces carbono-carbono o un grupo hidrocarburo C₇-C₂₀ cíclico que comprende dos dobles enlaces carbono-carbono; y R¹ representa:

- un átomo de hidrógeno;
- un grupo piridilo;
- un grupo fenilo opcionalmente sustituido con uno a cinco átomos de halógeno y/o grupos alquilo o alcoxilo C₁₋₄; o
- un alquilo o alqueno C₁₋₁₈, opcionalmente halogenado y que comprende opcionalmente:

10 uno o dos grupos fenilo, cada grupo fenilo estando opcionalmente sustituido con uno a cinco átomos de halógeno y/o por grupos alquilo o alcoxilo C₁₋₄; y/o uno o dos grupos OH, amino, éter o tioéter funcionales; que comprende la etapa de hacer reaccionar un compuesto precursor de fórmula



15 o



en el que "dieno" tiene el mismo significado como se define en la fórmula (I), M es un catión alcalino (n es 2) o alcalinotérreo (n es 1);

en presencia de un ácido carboxílico R¹COOH, en el que R¹ es como se define anteriormente.

20 Por el bien de la claridad, por la expresión "halogenado" se entiende que dicho grupo puede estar perhalogenado, es decir, todos los átomos de hidrógeno se reemplazan por átomos de halógeno o parcialmente halogenados, en particular pueden comprender de uno a 5 átomos de halógeno tales como Cl o F.

25 Por el bien de la claridad, ha de mencionarse que el compuesto (I) comprende complejos que tienen diversas estructuras, es decir monómeros en los que cada grupo R¹COO se coordina con solamente un Ru (es decir [(dieno)Ru(OOCR¹)₂]) o dímeros en los que al menos uno de los grupos R¹COO se coordina a dos Ru (por ejemplo [(dieno)Ru(OOCR¹)₂](μ-OOCR¹)₂ o [(dieno)Ru(μ-OOCR¹)₂]).

Por el bien de la claridad, ha de mencionarse que por la expresión "compuesto hidrocarburo que comprende dos dobles enlaces carbono-carbono", usada en la definición de dieno, se entiende un ligando neutro y no un ligando alílico.

30 De acuerdo con una realización particular de la invención, dicho "dieno" es un compuesto hidrocarburo C₇-C₁₂ o uno C₇-C₁₀ que comprende dos dobles enlaces carbono-carbono, opcionalmente sustituidos, por ejemplo un compuesto hidrocarburo C₇-C₁₂ o uno C₇-C₁₀ cíclico que comprende dos dobles enlaces carbono-carbono. Como se entiende bien por un experto en la materia, por "hidrocarburo cíclico" se entiende un compuesto que comprende un resto cíclico.

35 Como ejemplos no limitantes de "dieno" adecuado uno puede citar compuestos tales como COD (cicloocta-1,5-dieno) o NBD (norbornadieno), 2,4-dimetil-1,3-pentadieno o incluso ciclohepta-1,4-dieno.

Los ejemplos de "dieno" proporcionados anteriormente son aplicables para ambos compuestos (I) y (II). De cualquier manera, como un experto en la materia reconocerá, el dieno presente en el precursor (II) será el mismo que uno del compuesto (I) obtenido por la presente invención.

40 Otro constituyente del compuesto (I) es el grupo carboxílico R¹COO. Los compuestos de fórmula (I) pueden ser monoméricos (n=1) o diméricos (n=2) dependiendo principalmente de la naturaleza exacta del grupo R¹, por ejemplo cuando R¹ es un grupo metilo el compuesto es monomérico mientras que cuando R¹ es CCl₃ el compuesto es dimérico. En algunos casos dicho compuesto (I) puede existir en las dos formas (monomérica y dimérica).

De acuerdo con una realización particular de la invención, dicho grupo R¹ representa:

- 45 - un grupo alquilo C₁₋₁₂, opcionalmente halogenado y que comprende opcionalmente
 - un grupo fenilo opcionalmente sustituido con uno a cinco átomos de halógeno y/o por grupos alquilo o alquilo xilo C₁₋₄; y/o un grupo OH, amino o éter funcional;
 - o
- un grupo fenilo opcionalmente sustituido con uno a cinco átomos de halógeno y/o por grupos o alquilo xilo C₁₋₄.

50

De acuerdo con una realización particular de la invención, dicho R^1 representa un grupo alquilo C_{2-10} , opcionalmente ramificado en la posición α y/o β .

De acuerdo con otra realización particular de la invención, dicho R^1 es un grupo R^2 que representa un grupo alquilo C_{2-10} que comprende en la posición α un átomo de carbono terciario o cuaternario y/o en la posición β un átomo de carbono cuaternario y dicho R^2 comprende opcionalmente un grupo OH, amino o éter funcional y también comprende opcionalmente un grupo fenilo, estando opcionalmente sustituido el grupo fenilo por uno a cinco átomos de halógeno y/o por grupos alquilo o alquioxilo C_{1-4} .

Por el bien de la claridad, por la expresión "posición α " se entiende el significado usual en la técnica, es decir el átomo de carbono unido directamente al resto COO del grupo R^2 COO. De forma similar por la expresión "posición β " se entiende un átomo de carbono unido directamente a la posición α .

De acuerdo con una realización particular de la invención, los sustituyentes opcionales del grupo fenilo en las realizaciones anteriores son uno, dos o tres átomos halógenos, tales como Cl y/o F y/o grupos alquilo o alquioxilo C_{1-4} .

Los ejemplos del grupo R^1 proporcionados anteriormente son aplicables tanto para el compuesto (I) como para el compuesto R^1 COOH. De cualquier manera, como un experto en la materia reconocerá, el grupo R^1 presente en el compuesto R^1 COOH será el mismo que el uno del compuesto (I) obtenido por la presente invención. Lo mismo se aplica al grupo R^2 , en cuyo caso el ácido carboxílico será del grupo de fórmula R^2 COOH.

Como ejemplos no limitantes de R^1 COOH o R^2 COOH adecuados y en consecuencia del grupo R^1 COO de (I) o respectivamente R^2 COO, uno puede citar los siguientes ácidos: ácido acético, mono-, di-, tricloroacético, propiónico, isobutírico, pivalico, ^tBu-acético, 2-Et-hexanoico, ciclohexanocarboxílico, picolínico, cinnamínico, benzoico, 4-Me-benzoico, 4-OMe-benzoico, 3,5-dicloro-benzoico, isovalérico, 1-adamantanocarboxílico o sec-butírico.

El procedimiento de la presente invención se lleva a cabo ventajosamente en presencia de un disolvente, especialmente en el caso en el que el compuesto R^1 COOH no es por sí mismo un líquido que podría usarse como diluyente del medio. También se entenderá bien por el experto en la materia que dicho disolvente es un líquido con un punto de fusión por debajo de la temperatura de la reacción. En la presente invención, la naturaleza exacta del disolvente no es un elemento crítico; sin embargo, como sabrá un experto en la materia, la elección del disolvente puede influenciarse por consideración práctica tal como la solubilidad selectiva de solamente uno de los productos del procedimiento de la presente invención (por ejemplo el compuesto de fórmula (I) o las sales formadas tal como R^1 COOM, si M es un catión alcalino).

De acuerdo con una realización particular de la invención, como ejemplos típicos de dicho disolvente uno puede citar los unos siguientes:

- agua;
- alcoholes C_{1-5} , en particular metanol, etanol, propanol o iso-propanol;
- éteres C_{4-8} , en particular tetrahidrofurano, éter de metil terc-butilo o éter de dibutilo;
- derivados C_{6-9} de benceno, en particular tolueno, xileno, anisol o p-cimeno;
- ésteres C_{3-9} , en particular metilo, etilo, isopropilo o acetato de butilo; y
- mezclas de los mismos.

Los disolventes particularmente apreciados son agua, alcoholes C_{1-3} tales como metanol, éteres C_{4-6} tales como tetrahidrofurano o mezclas de los mismos.

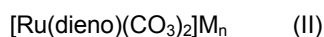
El procedimiento de la presente invención como se menciona puede llevarse a cabo en un amplio intervalo de temperaturas. De acuerdo con una realización particular de la presente invención, la temperatura está comprendida entre 10 °C y 100 °C, más preferentemente entre 20 °C y 70 °C. Por supuesto, un experto en la materia también es capaz de seleccionar la temperatura preferida como una función del punto de fusión y el de ebullición así como de las propiedades específicas de dicho disolvente así como el tiempo deseado de reacción o conversión.

El procedimiento de la presente invención puede llevarse a cabo en una atmósfera inerte o una que contenga oxígeno. Como sabe un experto en la materia, la naturaleza exacta de la atmósfera depende de muchos factores tales como la estabilidad de los productos usados o generados durante el procedimiento hacia el oxígeno. De acuerdo con una realización de la presente invención, es preferible llevar a cabo el procedimiento en una atmósfera inerte (tal como una atmósfera de nitrógeno o de argón). Sin embargo, en muchos casos, por ejemplo cuando se usa un ácido carboxílico de fórmula R^2 COOH, la naturaleza de la atmósfera es indiferente, por ejemplo puede usarse una atmósfera inerte o una atmósfera que contiene oxígeno (por ejemplo cualquier mezcla de una atmósfera inerte y oxígeno, tal como por ejemplo aire).

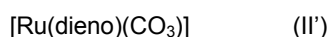
Las formas típicas de ejecutar el procedimiento de la presente invención se informan a continuación en el presente documento en los ejemplos.

El precursor (II) o (II') es un compuesto nuevo y presenta un número de ventajas. En realidad este compuesto (II) o (II'), por el contrario a la técnica anterior como [(dieno)Ru(bismetilalilo)₂], es muy estable hacia la hidrólisis y el oxígeno, así como un número de otros parámetros. El compuesto (II) o (II') es también más reactivo en comparación con [(dieno)Ru(bismetilalilo)₂], en particular hacia ácidos carboxílicos alifáticos, permitiendo después la preparación directa de una mayor diversidad de compuestos [Ru(dieno)(OOCR)₂]_n. Por lo tanto su uso en el procedimiento anteriormente descrito permite solventar muchas de las desventajas mencionadas acerca de la técnica anterior para producir complejos [Ru(dieno)(OOCR)₂]_n.

Por lo tanto, otro objeto de la presente invención se refiere a los compuestos de fórmula



10 o



en los que "dieno" tiene el mismo significado como se define en la fórmula (I), M es un catión alcalino (n es 2) o alcalinotérreo (n es 1).

15 De acuerdo con una realización particular de la presente invención, M representa un catión sodio, potasio, cesio, calcio, estroncio o bario. En particular M es un catión sodio, potasio o cesio.

De acuerdo con una realización particular del compuesto (II), dicho compuesto es [Ru(COD)(CO₃)₂]₂Na₂; [Ru(COD)(CO₃)₂]₂K₂; [Ru(COD)(CO₃)₂]₂Cs₂; [Ru(NBD)(CO₃)₂]₂Na₂; [Ru(NBD)(CO₃)₂]₂K₂ o [Ru(NBD)(CO₃)₂]₂Cs₂ o [Ru(COD)(CO₃)].

20 También se entiende que los compuestos de fórmula (II) pueden estar en forma solvatada, es decir, que comprenden un disolvente que viene del medio de reacción de su preparación o como una sal co-precipitada mezclada, es decir, que comprende otras sales que se obtienen por el producto de su síntesis. Esto es un conocimiento convencional del experto en la materia y se ejemplifica bien en los ejemplos a continuación en el presente documento.

25 Dichos compuestos (II) o (II') pueden obtenerse haciendo reaccionar [Ru(dieno)(Cl)₂] con un carbonato alcalino o alcalinotérreo adecuado, en un disolvente adecuado tal como un disolvente aprótico polar y en una atmósfera inerte, tal como una definida en las realizaciones anteriores. La naturaleza exacta del compuesto obtenido (es decir (II) o (II')) depende de la relación molar entre el [Ru(dieno)(Cl)₂] y el carbonato.

30 Como se entenderá bien por un experto en la materia, por "disolvente aprótico polar" se entiende que dicho disolvente tiene un pK_a por encima de 18 y una constante dieléctrica ε por encima de 20, dicha constante midiéndose en condiciones estándar. Dichas constantes pueden recuperarse de Manuales químicos tales como "Handbook of Chemistry and Physics", 87ª edición, 2006-2007, páginas 15-13 a 15-23, ISBN 978-0-8493-0487-3 o tales como "Advanced Organic Chemistry" de March 5ª edición, ISBN 0-471-58589-0 o cualquier otra referencia similar.

35 También se entiende bien por el experto en la materia que dicho disolvente es un líquido con un punto de fusión por debajo de la temperatura de reacción. También es útil mencionar que otra ventaja del procedimiento de la presente invención es que el disolvente usado no necesita requerimientos particulares con referencia a los contenidos de agua, por ejemplo no necesita ser anhidro, hecho que significa significativamente cualquier industrialización de dicho procedimiento. En particular puede usarse un disolvente de calidad técnica, por ejemplo, que puede contener hasta un 1 o un 2 % p/p en agua.

40 Como ejemplo típico de dicho disolvente, uno puede citar disolventes tales como amidas C₂₋₁₂, en particular N-alquil o N,N-dialquilamidas C₃₋₈ (por ejemplo acetamida, N,N-dimetilacetamida, N,N-dimetilformamida, N-acetilpiperidina o N-acetilpirrolidona); lactamo de N-alquilo C₆₋₉ (por ejemplo N-metilpirrolidona); carbamatos o ureas C₄₋₈ (por ejemplo tetrametilurea); o mezclas de los mismos.

45 Los disolventes particularmente apreciados son las N,N-dialquilamidas C₃₋₈ (N,N-dimetilformamida o N,N-dimetilacetamida) o lactamos C₅₋₁₀ (N-metilpirrolidona)

50 El procedimiento para la preparación del compuesto (II) o (II') puede llevarse a cabo en un amplio intervalo de temperaturas. De acuerdo con una realización particular de la presente invención, la temperatura está comprendida entre 10 °C y 100 °C, más preferentemente entre 20 °C y 70 °C. Por supuesto, un experto en la materia también es capaz de seleccionar la temperatura preferida como una función del punto de fusión y el de ebullición así como de las propiedades específicas de dicho disolvente así como el tiempo deseado de reacción o conversión.

Las formas típicas de ejecutar el procedimiento de la presente invención se informan a continuación en el presente documento en los ejemplos.

Ejemplos

La presente invención se describirá ahora en detalle adicional a modo de los siguientes ejemplos, en los que las temperaturas se indican en grados centígrados y las abreviaturas tienen el significado usual en la técnica.

- 5 Todos los reactivos y los disolventes se usaron cuando se obtuvieron en calidad técnica sin purificación adicional. Los espectros de RMN se grabaron en un espectrómetro Bruker AM-400 (^1H a 400,1 MHz, ^{13}C a 100,6 MHz y ^{31}P a 161,9 MHz) y se midieron normalmente a 300 K, en CD_2Cl_2 salvo que se indique de otra manera. Los desplazamientos químicos se listan en ppm y la constante de acoplamiento en Hz. Los espectros de IR se grabaron en un espectrómetro Perkin Elmer FT-IR y las frecuencias se dan en cm^{-1} .

Ejemplo 1

10 Preparación de complejos $[(\text{dieno})\text{Ru}(\text{CO}_3)_2]\text{M}_2$

- Síntesis de $\{[(\text{COD})\text{Ru}(\text{CO}_3)_2][\text{Na}]_2\}_2(\text{NaCl})$ por reacción directa de $[(\text{COD})\text{RuCl}_2]_n$ polimérico con Na_2CO_3

- 15 Se añadió carbonato sódico (189 g, 1,79 mol) a temperatura ambiente a una suspensión de $[(\text{COD})\text{RuCl}_2]_n$ (200,0 g, 0,71 mol) en DMF (800 g). La mezcla de reacción se agitó a 40 °C durante 20 horas durante cuyo tiempo precipitó un sólido. La mezcla de reacción se enfrió después a temperatura ambiente y el sólido formado se recogió por filtración. El sólido se lavó con DMF (100 ml), con Et_2O (200 ml) y se secó al vacío (305 g, rendimiento = 87 %).

IR (puro) v: 3000-2800 (w); 1538 (s); 1321 (s).

RMN ^1H (D_2O): 4,3 (m, 2H, CH); 2,9 (m, 2H, CH); 2,4 (m, 2H, CH_2); 2,2 (m, 4H, CH_2); 2,0 (m, 2H, CH_2).

RMN ^{13}C (D_2O): 170,6 (O-COO); 88,4 (CH); 86,6 (CH); 34,5 (CH_2); 28,9 (CH_2).

- Síntesis de $\{[(\text{COD})\text{Ru}(\text{CO}_3)_2][\text{Cs}]_2\}$ por reacción directa de $[(\text{COD})\text{RuCl}_2]_n$ polimérico con Cs_2CO_3

- 20 Se añadió carbonato sódico (29 g, 89 mmol) a temperatura ambiente a una suspensión de $[(\text{COD})\text{RuCl}_2]_n$ (10,0 g, 35,6 mmol) en DMF (40 g). La mezcla de reacción se agitó a 40 °C durante 20 horas durante cuyo tiempo precipitó un sólido. La mezcla de reacción se enfrió después a temperatura ambiente y el sólido formado se recogió por filtración. El precipitado se extrajo después con MeOH para retirar sales (tales como CsCl). La solución se evaporó hasta sequedad y el residuo se trituró con Et_2O (20 ml) para dar un sólido recuperado por filtración y se secó al vacío (19 g, rendimiento = 90 %).

IR (puro) v: 3000-2800 (w); 1560 (s); 1270 (s).

RMN ^1H (D_2O): 4,3 (m, 2H, CH); 2,9 (m, 2H, CH); 2,4 (m, 2H, CH_2); 2,2 (m, 4H, CH_2); 2,0 (m, 2H, CH_2).

RMN ^{13}C (D_2O): 170,7 (O-COO); 88,4 (CH); 86,6 (CH); 34,5 (CH_2); 28,9 (CH_2).

- Síntesis de $\{[(\text{NBD})\text{Ru}(\text{CO}_3)_2][\text{Na}]_2\}_2(\text{NaCl})$ por reacción directa de $[(\text{NBD})\text{RuCl}_2]_n$ polimérico con Na_2CO_3

- 30 Se añadió carbonato sódico (5,0 g, 47,3 mmol) a temperatura ambiente a una suspensión de $[(\text{NBD})\text{RuCl}_2]_n$ (5,0 g, 18,9 mmol) en DMF (20 g). La mezcla de reacción se agitó a 40 °C durante 20 horas durante cuyo tiempo precipitó un sólido. La mezcla de reacción se enfrió después a temperatura ambiente y el sólido formado se recogió por filtración. El sólido se lavó con DMF (100 ml), con Et_2O (200 ml) y se secó al vacío (7,2 g, rendimiento = 80 %).

IR (puro) v: 3000-2850 (w); 1577 (s); 1334 (s).

- 35 RMN ^1H (D_2O): 4,54 (señal br., 2H, CH); 3,90 (m, 2H, CH); 2,4 (señal br., 2H, CH_2); 1,59 (m, 2H, CH_2).

RMN ^{13}C (D_2O): 178 (O-COO); 68,4 (CH); 65,1 (CH); 61,0 (CH_2); 52,9 (CH_2).

- Síntesis de $\{[(\text{COD})\text{Ru}(\text{CO}_3)]\}(\text{DMF})$ por reacción directa de $[(\text{COD})\text{RuCl}_2]_n$ polimérico con Na_2CO_3

- 40 Se añadió carbonato sódico (117 g, 1,1 mol) a temperatura ambiente a una suspensión de $[(\text{COD})\text{RuCl}_2]_n$ (200,0 g, 0,71 mol) en DMF (800 g). La mezcla de reacción se agitó a 40 °C durante 24 horas durante cuyo tiempo precipitó un sólido. La mezcla de reacción se enfrió después a temperatura ambiente y el sólido formado se recogió por filtración. El sólido se lavó varias veces con agua para eliminar sales, con DMF (1x100 ml), con Et_2O (2x100 ml) y se secó al vacío (185 g, rendimiento = 70 %).

Análisis elemental de combustión calculado para $\{[(\text{COD})\text{Ru}(\text{CO}_3)]\}(\text{DMF})$, $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{N}_1\text{O}_4\text{Ru}$: C, 42,10; H, 5,55; N, 4,09; Ru, 29,5. Encontrado: C, 41,5; H, 5,85; N, 4,63; Ru, 28,9.

- 45 IR (puro) v: 3000-2800 (w); 1665 (s); 1546 (s), 1299 (s).

Ejemplo 2

Preparación de complejos $[\text{Ru}(\text{dieno})(\text{OOCR})_2]_n$ a partir de los carbonatos de la presente invención

- Síntesis de $\{[(\text{COD})\text{Ru}(\text{O}_2\text{C}^t\text{Bu})_2](\mu\text{-O}_2\text{C}^t\text{Bu})_2\}$: por reacción directa de $\{[(\text{COD})\text{Ru}(\text{CO}_3)_2][\text{Na}]_2\}_2(\text{NaCl})$ con ácido piválico en agua en nitrógeno

- 50 Se añadió lentamente ácido piválico (8,7 g, 85 mmol) a temperatura ambiente a una solución de $\{[(\text{COD})\text{Ru}(\text{CO}_3)_2][\text{Na}]_2\}_2(\text{NaCl})$ (10,0 g, 20,3 mmol) en agua (40 g), en nitrógeno. Precipitó un sólido amarillo que se lavó con agua (10 ml), con MeOH (10 ml) y se secó al vacío (6,0 g; rendimiento = 72 %).

IR (puro): 2953,5 (m); 2950-2920 (w) 1568,1 (s); 1479 (s), 1406 (s).

RMN ^1H : 4,5 (m, 1H, CH); 4,3 (m, 1H, CH); 4,2 (m, 1H, CH); 4,0 (m, 1H, CH); 2,5 (m, 2H, CH₂); 2,3 (m, 2H, CH₂); 2,2 (m, 1H, CH₂); 2,1 (m, 1H, CH₂); 2,0 (m, 2H, CH₂); 1,12 (s, 9H, tBu); 1,11 (s, 9H, tBu).
 RMN ^{13}C : 194,5 (O-C=O); 191,9 (O-C=O); 97,9 (CH); 96,5 (CH); 88,5 (CH); 83,5 (CH); 41,6 (C); 40,9 (C); 30,3 (CH₂); 29,8 (CH₂); 28,4 (CH₂); 28,2 (CH₃); 28,1 (CH₂); 27,9 (CH₃).

- 5 - *Síntesis de $\{[(\text{COD})\text{Ru}(\text{O}_2\text{C}^t\text{Bu})]_2(\mu\text{-O}_2\text{C}^t\text{Bu})_2\}$: por reacción directa de $\{[(\text{COD})\text{Ru}(\text{CO}_3)_2][\text{Na}]_2\}2(\text{NaCl})$ con ácido piválico en agua en aire*

Se añadió lentamente ácido piválico (8,7 g, 85 mmol) a temperatura ambiente a una solución de $\{[(\text{COD})\text{Ru}(\text{CO}_3)_2][\text{Na}]_2\}2(\text{NaCl})$ (10,0 g, 20,3 mmol) en agua (40 g), en aire. Precipitó un sólido amarillo que se lavó con agua (10 ml), con MeOH (10 ml) y se secó al vacío (6,2 g; rendimiento = 74 %).

- 10 IR (puro): 2953,5 (m); 2950-2920 (w) 1568,1 (s); 1479 (s), 1406 (s).
 RMN ^1H : 4,5 (m, 1H, CH); 4,3 (m, 1H, CH); 4,2 (m, 1H, CH); 4,0 (m, 1H, CH); 2,5 (m, 2H, CH₂); 2,3 (m, 2H, CH₂); 2,2 (m, 1H, CH₂); 2,1 (m, 1H, CH₂); 2,0 (m, 2H, CH₂); 1,2 (s, 9H, tBu); 1,11 (s, 9H, tBu).
 RMN ^{13}C : (O-C=O); 191,9 (O-C=O); 97,9 (CH); 96,5 (CH); 88,5 (CH); 83,5 (CH); 41,6 (C); 40,9 (C); 30,3 (CH₂); 29,8 (CH₂); 28,4 (CH₂); 28,2 (CH₃); 28,1 (CH₂); 27,9 (CH₃).

- 15 - *Síntesis de $\{[(\text{COD})\text{Ru}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2]$ por reacción directa de $\{[(\text{COD})\text{Ru}(\text{CO}_3)_2][\text{Na}]_2\}2(\text{NaCl})$ con ácido acético en agua en nitrógeno*

Se añadió lentamente ácido piválico (5,1 g, 85,3 mmol) a temperatura ambiente a una solución de $\{[(\text{COD})\text{Ru}(\text{CO}_3)_2][\text{Na}]_2\}2(\text{NaCl})$ (10,0 g, 20,3 mmol) en agua (40 g), en nitrógeno. Precipitó un sólido que se recogió y se lavó con agua (10 ml), con MeOH (10 ml) y se secó al vacío para producir 4,9 g de producto (rendimiento = 74 %).

- 20 IR (puro): 3010-2800 (w) 1463 (s); 1395 (s).
 RMN ^1H : 4,58 (m, 2H, CH); 3,2 (m, 2H, CH); 2,4 (m, 4H, CH₂); 2,2 (m, 2H, CH₂); 2,0 (2, 6H, CH₃ overlapped with m, 2H, CH₂).
 RMN ^{13}C : 190,6 (O-C=O); 89,3 (CH); 84,6 (CH); 31,4 (CH₂); 27,0 (CH₂).

- 25 - *Síntesis de $[(\text{COD})\text{Ru}(\text{O}_2\text{CPh})_2]$ por reacción directa de $\{[(\text{COD})\text{Ru}(\text{CO}_3)_2][\text{Na}]_2\}2(\text{NaCl})$ con ácido acético en agua en nitrógeno*

Se añadió ácido benzoico (10,4 g, 85,3 mmol) porción a porción a temperatura ambiente a una solución de $\{[(\text{COD})\text{Ru}(\text{CO}_3)_2][\text{Na}]_2\}2(\text{NaCl})$ (10,0 g, 20,3 mmol) en agua (40 g), en nitrógeno. Precipitó un sólido que se recogió y se lavó con agua (10 ml), con MeOH frío (10 ml) y se secó al vacío para proporcionar 7,1 g de producto (rendimiento = 78 %).

- 30 RMN ^1H : 8,1 (d, 4H, Ar); 7,6 (t, 2H, Ar); 7,4 (t, 4H, Ar); 4,8 (m, 2H, CH); 3,3 (m, 2H, CH); 2,5 (m, 4H, CH₂); 2,3 (m, 2H, CH₂); 2,1 (m, 2H, CH₂).
 RMN ^{13}C : 185 (O-C=O); 131,8 (CH); 131,4 (C); 128,7(CH); 128,6 (CH); 89,5 (CH); 85,0 (CH); 33,2 (CH₂); 28,0 (CH₂).

- 35 - *Síntesis de $\{[(\text{COD})\text{Ru}(\text{O}_2\text{CCl}_3)_2]_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})\}$ por reacción directa de $[(\text{COD})\text{RuCl}_2]_n$ con CCl_3COOH en presencia de una base en nitrógeno*

Se añadió ácido tricloroacético (16,0 g, 98 mmol) a temperatura ambiente a una solución de $\{[(\text{COD})\text{Ru}(\text{CO}_3)_2][\text{Na}]_2\}2(\text{NaCl})$ (10,0 g, 20,3 mmol) en agua (40 g), en nitrógeno. Precipitó un sólido que se recogió y se lavó con agua (10 ml), con MeOH frío (10 ml) y se secó al vacío para proporcionar 9,2 g de producto (rendimiento = 85 %).

- 40 IR (puro): 3151 (b) (H₂O); 3000-2800 (w) (COD); 1648 (s) (COO); 1347 (COO).
 RMN ^1H : 13,1 (H₂O); 4,98 (m, 2H, CH); 4,75 (m, 4H, CH); 4,65 (m, 2H, CH); 2,7-2,0 (series de m, 16H, CH₂).
 RMN ^{13}C : 175,3 (O-C=O); 174,0 (O-C=O); 99,8 (CH); 98,5 (CH); 95,0 (CH); 94,7 (CCl₃ superpuesto); 92,1 (CH); 87,5 (CH); 29,7(CH₂); 29,3 (CH₂); 27,8 (CH₂); 27,7 (CH₂).

- *Síntesis de $\{[(\text{COD})\text{Ru}(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_4]\}$: por reacción directa de $[(\text{COD})\text{Ru}(\text{CO}_3)_2][\text{Cs}]_2$ con ácido propiónico en nitrógeno*

- 45 Se añadió ácido propiónico (7,5 g, 101 mmol) a temperatura ambiente, en atmósfera de nitrógeno, a una suspensión de $[(\text{COD})\text{Ru}(\text{CO}_3)_2][\text{Cs}]_2$ (10,0 g, 16,9 mmol) en THF (50 ml). La mezcla de reacción se calentó después a reflujo y se agitó en esas condiciones durante 5 horas. Se enfrió después a temperatura ambiente y el precipitado se filtró. La solución se evaporó a sequedad y se añadió MeOH (30 ml) para dar un sólido cristalino que se recogió por filtración y se secó al vacío (4,1 g, rendimiento = 68 %).

- 50 RMN ^1H (CD₂Cl₂): 3,69 (s amplio, 4H, CH); 2,58 (q, J = 7,36 Hz, 4H, CH₂); 2,4 (m, 4H, CH₂); 2,16 (m, 4H, CH₂); 1,12 (t, J = 7,36 Hz" 6H, CH₃).
 RMN ^1H (CD₂Cl₂): 184,6 (O-C=O); 87,2 (CH); 33,57 (CH₂); 28,2 (CH₂); 9,8 (CH₃).

- *Síntesis de $\{[(\text{COD})\text{Ru}(\text{O}_2\text{CAd})]_2(\mu\text{-O}_2\text{CAd})_2\}$: por reacción directa de $\{[(\text{COD})\text{Ru}(\text{CO}_3)_2][\text{Na}]_2\}2(\text{NaCl})$ con ácido 1-adamantanocarboxílico en agua en aire*

- 55 Se añadió ácido 1-adamantanocarboxílico (AdCOOH) (15,3 g, 85 mmol) a temperatura ambiente a una solución de $\{[(\text{COD})\text{Ru}(\text{CO}_3)_2][\text{Na}]_2\}2(\text{NaCl})$ (10,0 g, 20,3 mmol) en agua (50 g), en aire. Precipitó un sólido amarillo que se lavó

con agua (2x10 ml), con MeOH (2x5 ml) y se secó al vacío (10,6 g; 92 %).

IR (puro): 2901 (s), 2848 (m), 1566 (s); 1392 (s).

RMN ¹H: 4,5 (m, 2H, CH); 4,3 (m, 2H, CH); 4,2 (m, 2H, CH); 4,0 (m, 2H, CH); 2,8-1,2 (serie de m, 76H, CH+CH₂).

5 RMN ¹³C: 193,4 (O-C=O); 190,9 (O-C=O); 97,8 (CH); 96,5 (CH); 88,3 (CH); 83,3 (CH); 43,7 (C); 42,9 (C); 40,4 (CH); 40,0 (CH); 37,4 (CH); 37,2 (CH); 30,3 (CH₂); 29,8 (CH₂); 29,2 (CH₂); 28,9 (CH₂); 28,4 (CH₂); 28,2 (CH₂).

- Síntesis de $[(COD)Ru(O_2CPh(o-OMe))_2]$ por reacción de $\{[(COD)Ru(CO_3)_2][Na]_2\}2(NaCl)$ con ácido o-metoxibenzoico en agua

10 Se añadió ácido o-metoxibenzoico (12,9 g, 85 mmol) porción a porción a temperatura ambiente a una solución de $\{[(COD)Ru(CO_3)_2][Na]_2\}2(NaCl)$ (10,0 g, 20,3 mmol) en agua (50 g), en nitrógeno. Precipitó un sólido que se recogió, se lavó con agua (2x10 ml), con MeOH frío (2x5 ml) y se secó al vacío para producir 7,9 g de producto (rendimiento del 76 %).

RMN ¹H: 8,0 (m, 2H, Ar); 7,5 (m, 2H, Ar); 7,0 (m, 4H, Ar); 4,8 (m, 2H, CH); 3,9 (s, 3H, CH₃); 3,3 (m, 2H, CH); 2,4 (m, 4H, CH₂); 2,2 (m, 2H, CH₂); 2,1 (m, 2H, CH₂).

15 RMN ¹³C: 184,5 (O-C=O); 160,2 (C); 134,3 (CH); 131,9 (CH); 122,5 (C); 120,3 (CH); 112,5 (CH); 90,1 (CH); 85,5 (CH); 56,3 (OCH₃); 31,9, (CH₂); 27,5 (CH₂).

- Síntesis de $[(COD)Ru(O_2C^iBu)_2]$ por reacción de $[(COD)Ru(CO_3)] \cdot (DMF)$ con ácido piválico

20 Se añadió ácido piválico (3,12 g, 30,6 mmol) a temperatura ambiente a una suspensión de $[(COD)Ru(CO_3)] \cdot (DMF)$ (5 g, 14,6 mmol) en THF (30 ml). Después de agitación durante toda la noche, la mezcla de reacción se evaporó hasta sequedad y se añadió MeOH frío para dar $[(COD)Ru(O_2C^iBu)_2]$ que se recogió, se lavó con MeOH frío y se secó al vacío (3,5 g, 58 %).

IR (puro) v: 2959 (m), 2950-2920 (w); 1476 (s), 1426 (s).

RMN ¹H: 4,5 (m, 2H, CH); 3,2 (m, 2H, CH); 2,38 (m, 2H, CH₂); 2,3 (m, 2H, CH₂); 2,2 (m, 2H, CH₂); 2,08 (s, 2H, CH₂); 1,05 (s, 18H, tBu).

RMN ¹³C: 199 (O-C=O); 89,3 (CH); 85,7 (CH); 40,5 (C); 31,6, (CH₂); 27,7 (CH₂); 26,2(CH₃).

25 - Síntesis de $[(COD)Ru(O_2CCH_2^iBu)_2]$ por reacción de $\{[(COD)Ru(CO_3)_2][Na]_2\}2(NaCl)$ con ácido t-butilacético

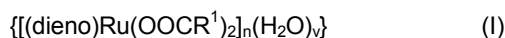
30 Se añadió lentamente ácido t-butilacético (9,4 g, 81,2 mmol) a temperatura ambiente a una solución de $\{[(COD)Ru(CO_3)_2][Na]_2\}2(NaCl)$ (10,0 g, 20,3 mmol) en agua (40 g), en nitrógeno. Precipitó un sólido amarillo que se lavó con agua (1x10 ml), con MeOH (2x5 ml) y se secó al vacío (6,9 g; 77 %).

RMN ¹H: 4,5 (m, 2H, CH); 3,2 (m, 2H, CH); 2,38 (m, 2H, CH₂); 2,3 (m, 2H, CH₂); 2,2 (m, 2H, CH₂); 2,08 (s, 2H, CH₂); 2,0 (m, 2H, CH₂); 1,05 (s, 18H, tBu).

RMN ¹³C: 192,8 (O-C=O); 89,3 (CH); 84,5 (CH); 51,6 (CH₂); 31,7, (CH₂); 31,2 (C); 29,9 (CH₃); 27,4, (CH₂).

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de preparación de un compuesto de fórmula



en la que n es 1 o 2;

v es 0 o 1;

"dieno" representa un compuesto hidrocarburo C₄-C₁₅ lineal o ramificado que comprende dos dobles enlaces carbono-carbono o un grupo hidrocarburo C₇-C₂₀ cíclico que comprende dos dobles enlaces carbono-carbono; y R¹ representa:

- un átomo de hidrógeno;

- un grupo piridilo;

- un grupo fenilo opcionalmente sustituido con uno a cinco átomos de halógeno y/o grupos alcoxilo o alquilo C₁₋₄;

o

- un alquilo o alqueno C₁₋₁₈, opcionalmente halogenado y que comprende opcionalmente:

uno o dos grupos fenilo, cada grupo fenilo estando opcionalmente sustituido con uno a cinco átomos de

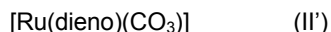
halógeno y/o por grupos alquilo o alcoxilo C₁₋₄; y/o

uno o dos grupos OH, amino, éter o tioéter funcionales;

que comprende la etapa de hacer reaccionar un compuesto precursor de fórmulas



o



en las que "dieno" tiene el mismo significado como se define en la fórmula (I), M es un catión alcalino (n es 2) o alcalinotérreo (n es 1); en presencia de un ácido carboxílico R¹COOH, en la que R¹ es como se define en la fórmula (I).

2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** dicho "dieno" es un compuesto hidrocarburo C₇-C₁₂ que comprende dos dobles enlaces carbono-carbono, opcionalmente sustituido.

3. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** dicho grupo R¹ representa:

- un grupo alquilo C₁₋₁₂, opcionalmente halogenado y que comprende opcionalmente:

un grupo fenilo opcionalmente sustituido con uno a cinco átomos de halógeno y/o con grupos alquilo o alquilo C₁₋₄;

y/o

un grupo OH, amino o éter funcional;

o

- un grupo fenilo opcionalmente sustituido con uno a cinco átomos de halógeno y/o con grupos alquilo o alquilo C₁₋₄.

4. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2 o 3, **caracterizado porque** dicho grupo R¹ representa un grupo alquilo C₂₋₁₀, opcionalmente ramificado en la posición α y/o β.

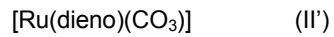
5. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2 o 3, **caracterizado porque** dicho grupo R¹ es un grupo R² que representa un grupo alquilo C₂₋₁₀ ramificado que comprende en la posición α un átomo de carbono terciario o cuaternario y/o en la posición β un átomo de carbono cuaternario y dicho R² comprende opcionalmente un grupo OH, amino o éter funcional y también comprende opcionalmente un grupo fenilo, estando opcionalmente sustituido el grupo fenilo con uno a cinco átomos de halógeno y/o con grupos alquilo o alquilo C₁₋₄.

6. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** dicho R¹COOH y consecuentemente el grupo R¹COO de (I), se selecciona entre ácido acético, mono-, di-, tricloroacético, propiónico, isobutírico, pivalico, ^tBu-acético, 2-Et-hexanoico, ciclohexanocarboxílico, picolínico, cinnamínico, benzoico, 4-Me-benzoico, 4-OMe-benzoico, 3,5-dicloro-benzoico, isovalérico, 1-adamantanocarboxílico o sec-butírico.

7. Un compuesto de fórmula



o



en las que "dieno" tiene el mismo significado como se define en la fórmula (I), M es un catión alcalino (n es 2) o alcalinotérreo (n es 1)

5 8. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado porque** M representa un catión sodio, potasio, cesio, calcio, estroncio o bario.

9. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado porque** es $[\text{Ru}(\text{COD})(\text{CO}_3)_2]\text{Na}_2$; $[\text{Ru}(\text{COD})(\text{CO}_3)_2]\text{K}_2$; $[\text{Ru}(\text{COD})(\text{CO}_3)_2]\text{Cs}_2$; $[\text{Ru}(\text{NBD})(\text{CO}_3)_2]\text{Na}_2$; $[\text{Ru}(\text{NBD})(\text{CO}_3)_2]\text{K}_2$ o $[\text{Ru}(\text{NBD})(\text{CO}_3)_2]\text{Cs}_2$ o $[\text{Ru}(\text{COD})(\text{CO}_3)]$.