

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 603 558**

51 Int. Cl.:

C07C 7/14 (2006.01)

C07C 5/367 (2006.01)

C07C 15/02 (2006.01)

C07F 15/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.03.2010 PCT/JP2010/055296**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.10.2010 WO10113773**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.03.2010 E 10758546 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.08.2016 EP 2414312**

54 Título: **Método para producir complejo de rutenio**

30 Prioridad:

02.04.2009 JP 2009090290

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.02.2017

73 Titular/es:

**TAKASAGO INTERNATIONAL CORPORATION
(100.0%)**

**37-1, Kamata 5-chome
Ohta-ku, Tokyo 144-8721, JP**

72 Inventor/es:

**FUJIWARA, TAKAHIRO y
NARA, HIDEKI**

74 Agente/Representante:

MARTÍN BADAJOZ, Irene

ES 2 603 558 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

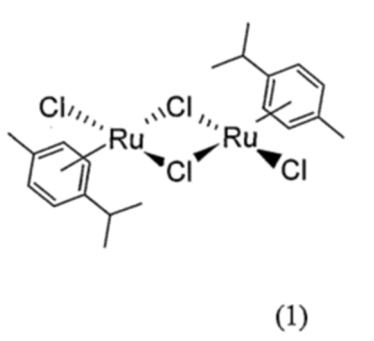
MÉTODO PARA PRODUCIR COMPLEJO DE RUTENIO

Campo Técnico

La presente invención se refiere a un método para producir un complejo de rutenio para ser utilizado como materia prima para un catalizador para una hidrogenación o una reacción de metátesis.

Estado de la Técnica

El complejo representado por la siguiente fórmula (I), es decir, complejo de di- μ -cloro-bis[cloro(η^6 -1-isopropil-4-metilbenceno)rutenio (II)] (en lo siguiente, a veces referido como "complejo R-CPC") es utilizado como materia prima para un catalizador para una reacción de reducción por hidrogenación, reacción de metátesis o similares (ver: Journal of Organic Chemistry, Vol. 59, 3064 (1994) (bibliografía no patente 1); Organometallics, Vol. 18, 3760 (1999) (bibliografía no patente 2); etc.).



Como métodos para producir un complejo R-CPC, los siguientes dos métodos son conocidos. Uno es un método en el cual 10 ml de α -felandreno es reaccionado con 2.0 g de hidrato de cloruro de rutenio bajo reflujo de 100 ml de etanol durante 4 horas, y la mezcla de reacción es enfriada, seguido de la separación del cristal obtenido mediante filtración ("Jikken Kagaku Koza (Courses in Experimental Chemistry)", Vol. 21, 5ª edición, página 221 (bibliografía no patente 3)). Otro es un método en el cual 200 ml de etanol, 45 ml de α -terpineno y 22 ml de agua son adicionados a 10 g de hidrato de cloruro de rutenio y la mezcla es refluída durante 4 horas, y después, la mayoría del etanol es eliminado por destilación, seguido de la separación del cristal obtenido mediante filtración (Publicación de Patente Japonesa a disposición del público No. 11-322649 (bibliografía de patente 1)).

α -felandreno, el cual es una materia prima convencional, es producido de manera lo más eficiente y más económica mediante la destilación por vapor de hojas de eucalipto (Eucalyptus dives, tipo Schuer). Sin embargo, el suministro es fácilmente influenciado por las condiciones climáticas, etc. Por lo tanto, en términos de un suministro estable, el α -felandreno tiene un gran problema. Con respecto al α -terpineno, puede ser en general obtenido mediante extracción de un producto natural o por síntesis química. Sin embargo, debido a la extracción de un producto natural, en términos de suministro estable, α -terpineno tiene un problema. Además, en el caso de síntesis química del mismo, α -terpineno con una pureza del 90% o más no está disponible comercialmente. Por lo tanto, existe un problema de que los costes de producción para obtener complejo Ru-CPC de alta pureza son altos.

La bibliografía no patente 4 describe un método para preparar [(p-isopropiltolueno)Ru(Cl)₂]₂ mediante reacción de hidrato de cloruro de Ru (III) en etanol recién destilado en presencia de 1-isopropil-4-metil-1,4-ciclohexadieno en atmósfera de N₂.

Listado de Citas

Bibliografía de patente

Bibliografía de patente 1: Publicación de Patente Japonesa a disposición del público No. 11-322649

Bibliografía no patente

Bibliografía no patente 1: Journal of Organic Chemistry, Vol. 59, 3064 (1994)

Bibliografía no patente 2: Organometallics, Vol. 18, 3760 (1999)

Bibliografía no patente 3: "Jikken Kagaku Koza (Courses in Experimental Chemistry)", Vol. 21, 5ª edición, página 221

Bibliografía no patente 4: Journal of Organometallic Chemistry, Vol 461, 201-205 (1993)

Resumen de la Invención

Problema Técnico

Bajo las circunstancias arriba descritas, es deseable que se proporcione una técnica para la producción del complejos para permitir que un complejo Ru-CPC de alta pureza sea producido eficientemente a partir de una materia prima suministrada de manera estable sin influencias por condiciones climáticas, etc.

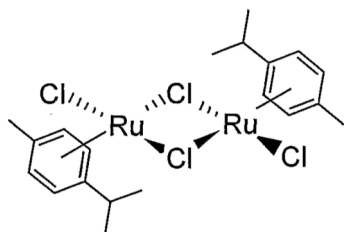
Solución del Problema

- 5 Los presentes inventores han realizado diligentemente investigaciones para resolver los problemas arriba descritos, y han encontrado que un complejo Ru-CPC puede ser producido económicamente con un alto rendimiento mediante reacción de cloruro de rutenio o un hidrato del mismo con γ -terpineno en un disolvente.

Por lo tanto, se logró la presente invención.

- 10 Específicamente, la presente invención proporciona un método para producir un complejo de rutenio como descrito abajo:

[1] Un método para producir un complejo de rutenio representado por la siguiente fórmula (1):



(1)

donde cloruro de rutenio o un hidrato del mismo es reaccionado con γ -terpineno en un disolvente, y el disolvente incluye un alcohol que tiene un punto de ebullición de 100 a 300°C.

- 15 [2] El método de acuerdo con la sección [1], donde el alcohol es seleccionado del grupo que consiste en ciclohexanol, alcohol bencílico, n-pentanol, n-hexanol, n-heptanol, 2-metoxietanol, 2-etoxietanol y cualquier combinación de los mismos.

[3] El método de acuerdo con las secciones [1] o [2], donde la reacción es realizada a una temperatura de entre 100 y 200°C.

20 Efectos Ventajosos de la Invención

De acuerdo al método de la presente invención, no mediante extracción a partir de un producto natural, sino usando una materia prima de alta pureza, la cual puede ser suministrada industrialmente de manera estable, puede ser producido económicamente un complejo Ru-CPC con un alto rendimiento.

Descripción de las Realizaciones Preferidas

- 25 De aquí en adelante, la presente invención será descrita en detalle.

En la presente invención, cloruro de rutenio o un hidrato del mismo es reaccionado con γ -terpineno en un disolvente y el disolvente incluye un alcohol que tiene un punto de ebullición de 100 a 300°C.

- 30 Cloruro de rutenio (que significa "cloruro de rutenio (III)" en esta descripción) es un compuesto de rutenio típico, y el cloruro de rutenio en sí es usado como una materia prima para revestimiento o un material de electrodo. En general, cloruro de rutenio está disponible comercialmente en la forma de hidrato (cloruro de rutenio (III)·n-hidrato (n es un número de 1 a 4)). En la presente invención, también es preferido que el cloruro de rutenio sea usado en la forma de hidrato.

- 35 γ -terpineno en una cantidad reducida está disponible comercialmente como un reactivo. Además, γ -terpineno está disponible también a escala industrial. El γ -terpineno disponible comercialmente habitualmente tiene una pureza del 95% o más, y por lo tanto, puede ser usado directamente en una reacción sin purificación. Por ejemplo, γ -terpineno puede ser obtenido de Millennium Inorganic Chemicals, Destilerías Munoz Galvez S.A., Takasago International Chemicals (Europe) S.A., Destilaciones Bordas Chinchurreta, S.A., etc. Diversos métodos para producir γ -terpineno son conocidos públicamente. Ejemplos de los mismos incluyen: un tratamiento de isomerización de aceite de trementina bajo condiciones ácidas; un tratamiento de α -pineno con ácido sulfúrico concentrado; un tratamiento de deshidratación de piperitol; y un tratamiento de isomerización de α -felandreno o limoneno bajo condiciones ácidas (por ejemplo, ver:
- 40

Patente US No. 2799717 (1957); Liebigs Annalen der Chemie, Vol. 2, 234 (1986); y Journal of the American Oil Chemists' Society, Vol. 82, 531 (2005)).

En la presente invención, cloruro de rutenio o un hidrato del mismo es usado preferiblemente en una cantidad equimolar de γ -terpineno, pero desde un punto de vista de facilidad de purificación, etc., γ -terpineno es utilizado preferiblemente en un ligero exceso molar. Por ejemplo, la cantidad de γ -terpineno es preferiblemente de 1 a 20 veces, más preferiblemente de 2 a 10 veces, y aún más preferiblemente de 3 a 6 veces la cantidad de cloruro de rutenio o un hidrato del mismo (ratio molar).

El disolvente a utilizar en la reacción incluye un alcohol que tiene un punto de ebullición de 100 a 300°C, de manera que el cloruro de rutenio o un hidrato del mismo y γ -terpineno pueden ser disueltos y puede ser obtenida una tasa de reacción deseada. Ejemplos específicos de alcohol incluyen alcoholes alifáticos, alcoholes aromáticos, dioles y derivados de los mismos.

Ejemplos de alcoholes alifáticos incluyen n-butanol, n-pentanol, 2-pentanol, 3-pentanol, 3-metil-1-butanol, ciclopentanol, n-hexanol, 2-hexanol, 3-hexanol, ciclohexanol, n-heptanol, 2-heptanol, 3-heptanol, cicloheptanol, n-octanol, 2-octanol, 3-octanol, 4-octanol, y ciclooctanol.

Ejemplos de alcoholes aromáticos incluyen fenol, alcohol bencílico, 1-feniletanol, 2-feniletanol, o-cresol, m-cresol, p-cresol, alcohol 2-metilbencílico, alcohol 3-metilbencílico, y alcohol 4-metilbencílico.

Ejemplos de dioles o derivados de los mismos incluyen etilen glicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 2-metoxietanol, 2-etoxietanol, 2-isopropoxietanol, etilen glicol n-butil éter, etilen glicol iso-butil éter, etilen glicol n-hexil éter, 3-metoxi-1-butanol, y 3-metoxi-3-metil-1-butanol.

Entre las sustancias arriba descritas, debido a que el complejo Ru-CPC puede ser obtenido con un rendimiento mayor, es usado un alcohol que tiene un punto de ebullición de 100°C o mayor. El punto de ebullición más preferiblemente es de 120°C o mayor, y de manera particularmente preferida de 125°C o mayor. El límite superior del punto de ebullición del alcohol es 300°C o inferior, preferiblemente 250°C o inferior, y de manera particularmente preferida 210°C o inferior, debido a la facilidad de operación.

Ejemplos de alcohol como disolvente particularmente preferidos incluyen ciclohexanol, alcohol bencílico, n-pentanol, n-hexanol, n-heptanol, 2-metoxietanol, y 2-etoxietanol.

En la presente invención, los disolventes pueden ser usados solos o en combinación. Combinando 2 o más tipos de disolventes, el punto de ebullición del disolvente puede ser ajustado a un rango deseado, y cuando una reacción es realizada bajo reflujo, puede ser ajustada una temperatura de reacción. Por ejemplo, una pequeña cantidad de agua puede ser mezclada con alcohol para su utilización.

La cantidad de disolvente a utilizar no está particularmente limitada, siempre y cuando esté en una cantidad con la cual el cloruro de rutenio o un hidrato del mismo es disuelto a una temperatura de reacción. Por ejemplo, es de 2 a 50 veces el volumen de cloruro de rutenio o un hidrato del mismo (es decir, de 2 a 50 mL de disolvente por 1 g de cloruro de rutenio o un hidrato del mismo; lo mismo aplica a lo siguiente), preferiblemente de 2 a 30 veces el volumen del mismo, y más preferiblemente 5 a 20 veces el volumen del mismo.

En la presente invención, una reacción es realizada preferiblemente bajo reflujo. La presión de reacción no está particularmente limitada, pero preferiblemente es presión normal, debido a la facilidad de operación.

La temperatura de reacción varía dependiendo del tipo de disolvente a ser utilizado, pero preferiblemente es 100°C o mayor, y más preferiblemente de 120°C o mayor, en términos de eficiencia de la reacción. Además, debido a la facilidad de operación, la temperatura de reacción preferiblemente es de 200°C o inferior, y más preferiblemente de 160°C o inferior.

El tiempo de reacción varía dependiendo de la escala de reacción, el tipo de disolvente y el ratio molar entre cloruro de rutenio y γ -terpineno, pero habitualmente, es preferiblemente de 1 a 20 horas, y más preferiblemente de 2 a 8 horas.

Ejemplos

De aquí en adelante, la presente invención será descrita en mayor detalle, basado en ejemplos de realización y ejemplos comparativos, pero la presente invención no está limitada a los ejemplos de realización. Nótese que los siguientes equipos fueron usados en la medición de propiedades físicas, etc., en los ejemplos de realización a continuación:

NMR: Mercury plus 300, Varian Technologies Japan Limited

¹H-NMR; 300,07 MHz

³¹P-NMR; 121,48 MHz

Cromatografía de gases (CG): columna de tipo 6890, Agilent Technologies

[Ejemplo 1] Producción de complejo Ru-CPC usando ciclohexanol (punto de ebullición: 161°C)

100 ml de ciclohexanol, 10 ml de agua y 15,6 ml de γ -terpineno fueron adicionados a 5,0 g de hidrato de cloruro de rutenio (n = aproximadamente 2,6), y la mezcla fue agitada y calentada en baño de aceite a 120°C durante 4 horas. Después de esto, el disolvente fue eliminado por destilación bajo presión reducida.

20 ml de diisopropil éter fueron adicionados a temperatura ambiente al concentrado obtenido para precipitar un producto, y se agitó durante la noche.

Al día siguiente, después de enfriar en baño de hielo y agitar a 5°C o inferior durante 1 hora, el cristal precipitado fue separado mediante filtración, y el cristal obtenido fue lavado dos veces con 10 ml de diisopropil éter enfriado. El cristal fue secado bajo presión reducida, de ese modo obteniendo 5,70 g de complejo de Ru-CPC rojo. El rendimiento del complejo Ru-CPC fue del 97%.

Los datos de medidas $^1\text{H-NMR}$ son mostradas abajo.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ): 1,27 (6H, d, J = 6,9 Hz), 2,15 (3H, s), 2,92 (1H, m, 6,9 Hz), 5,33 (2H, d, 6,0 Hz), 5,47 (2H, d, 6,0 Hz)

[Ejemplo 2] Producción de complejo Ru-CPC usando alcohol bencílico (punto de ebullición: 205°C)

2,5 ml de alcohol bencílico, 0,25 ml de agua y 1,6 ml de γ -terpineno fueron adicionados a 0,50 g de hidrato de cloruro de rutenio (n =aproximadamente 2,6), y la mezcla fue agitada y calentada en baño de aceite a 120°C durante 4 horas. Después, el disolvente fue eliminado por destilación bajo presión reducida.

15 ml de diisopropil éter fueron adicionados a temperatura ambiente al concentrado obtenido para precipitar un producto, y se agitó durante la noche.

Al día siguiente, después de enfriar en baño de hielo y agitar a 5°C o inferior durante 1 hora, el cristal precipitado fue separado mediante filtración, y el cristal obtenido fue lavado dos veces con 2 ml de diisopropil éter enfriado. El cristal fue secado bajo presión reducida, de ese modo obteniendo 0,55 g de complejo R-CPC rojo. El rendimiento del complejo fue del 93%.

[Ejemplo 3] Producción de complejo Ru-CPC usando n-pentanol (punto de ebullición: 137,5°C)

10 ml de n-pentanol, 1,0 ml de agua y 1,6 ml de γ -terpineno fueron adicionados a 0,50 g de hidrato de cloruro de rutenio (n =aproximadamente 2,6), y la mezcla fue agitada y calentada en baño de aceite a 120°C durante 4 horas. Después, el disolvente fue eliminado por destilación bajo presión reducida.

10 ml de diisopropyl éter fueron adicionados a temperatura ambiente al concentrado obtenido para precipitar un producto, y se agitó durante la noche.

Al día siguiente, después de enfriar en baño de hielo y agitar a 5°C o inferior durante 1 hora, el cristal precipitado fue separado mediante filtración, y el cristal obtenido fue lavado dos veces con 2 ml de diisopropil éter enfriado. El cristal fue secado bajo presión reducida, de ese modo obteniendo 0,56 g de complejo R-CPC rojo. El rendimiento del complejo fue del 95%.

[Ejemplo 4] Producción de complejo Ru-CPC usando 2-metoxietanol (punto de ebullición: 125°C)

10 ml de 2-metoxietanol, 1,0 ml de agua y 1,6 ml de γ -terpineno fueron adicionados a 0,50 g de hidrato de cloruro de rutenio (n =aproximadamente 2,6), y la mezcla fue agitada y calentada en baño de aceite a 120°C durante 4 horas. Después, el disolvente fue eliminado por destilación bajo presión reducida.

10 ml de diisopropyl éter fueron adicionados a temperatura ambiente al concentrado obtenido para precipitar un producto, y se agitó durante la noche.

Al día siguiente, después de enfriar en baño de hielo y agitar a 5°C o inferior durante 1 hora, el cristal precipitado fue separado mediante filtración, y el cristal obtenido fue lavado dos veces con 2 ml de diisopropil éter enfriado. El cristal fue secado bajo presión reducida, de ese modo obteniendo 0,58 g de complejo R-CPC rojo. El rendimiento del complejo fue del 98%.

[Ejemplo 5] Producción de complejo Ru-CPC usando n-butanol (punto de ebullición: 118°C)

10 ml de n-butanol, 1 ml de agua y 1,6 ml de γ -terpineno fueron adicionados a 0,50 g de hidrato de cloruro de rutenio (n =aproximadamente 2,6), y la mezcla fue agitada y calentada en baño de aceite a 120°C durante 4 horas. Después, el disolvente fue eliminado por destilación bajo presión reducida.

20 ml de cloroformo fueron adicionados a temperatura ambiente al concentrado obtenido para separar insolubles mediante filtración. El filtrado fue concentrado, y se adicionaron al mismo 10 ml de diisopropil éter para precipitar un producto. Se agitó durante la noche.

Al día siguiente, después de enfriar en baño de hielo y agitar a 5°C o inferior durante 1 hora, el cristal precipitado fue separado mediante filtración, y el cristal obtenido fue lavado dos veces con 2 ml de diisopropil éter enfriado. El cristal fue secado bajo presión reducida, de ese modo obteniendo 0,44 g de complejo R-CPC rojo. El rendimiento del complejo fue del 75%.

5 [Ejemplo 6] (Comparativo) Producción de complejo Ru-CPC usando etanol (punto de ebullición: 78.3°C)

20 ml de etanol, 2,2 ml de agua y 3,1 ml de γ -terpineno fueron adicionados a 1,00 g de hidrato de cloruro de rutenio (n=aproximadamente 2,6), y la mezcla fue agitada y calentada en baño de aceite a 120°C durante 4 horas. Después, el disolvente fue eliminado por destilación bajo presión reducida.

10 20 ml de cloroformo fueron adicionados a temperatura ambiente al concentrado obtenido para separar insolubles mediante filtración. El filtrado fue concentrado, y se adicionaron al mismo 20 ml de diisopropil éter para precipitar un producto. Se agitó durante la noche.

15 Al día siguiente, después de enfriar en baño de hielo y agitar a 5°C o inferior durante 1 hora, al cristal precipitado fue separado mediante filtración, y el cristal obtenido fue lavado dos veces con 4 ml de diisopropil éter enfriado. El cristal fue secado bajo presión reducida, de ese modo obteniendo 0,585 g de complejo R-CPC rojo. El rendimiento del complejo fue del 50%.

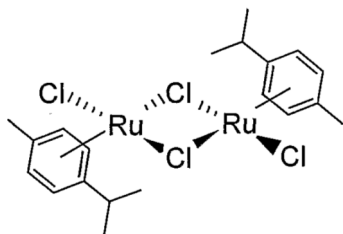
Aplicabilidad Industrial

De acuerdo con el método de la presente invención, un complejo Ru-CPC puede ser producido económicamente con un alto rendimiento. El complejo Ru-CPC obtenido usando el método de la presente invención es adecuadamente utilizado como una materia prima para un catalizador para una reacción de hidrogenación o metátesis.

20

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir un complejo de rutenio representado por la siguiente fórmula (1):



(1)

- 5 donde cloruro de rutenio o un hidrato del mismo es reaccionado con γ -terpineno en un disolvente, y el disolvente incluye un alcohol que tiene un punto de ebullición de 100 a 300°C.
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde el alcohol se selecciona del grupo que consiste en ciclohexanol, alcohol bencílico, n-pentanol, n-hexanol, n-heptanol, 2-metoxietanol, 2-etoxietanol y cualquier combinación de los mismos.
- 10 3. El método de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, donde la reacción se realiza a una temperatura de entre 100 y 200°C.