

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 627 216**

51 Int. Cl.:

**C07F 15/00** (2006.01)

**B01J 31/22** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.12.2013 PCT/FR2013/053037**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.06.2014 WO14091157**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.12.2013 E 13820802 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.03.2017 EP 2931736**

54 Título: **Complejos de rutenio que comprenden un diamenocarbena N-heterocíclico insaturado asimétrico**

30 Prioridad:

**12.12.2012 FR 1261971**

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

**27.07.2017**

73 Titular/es:

**ECOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DE CHIMIE DE  
RENNES (50.0%)**

**Campus de Beaulieu Avenue du Général Leclerc,  
CS 50837**

**35708 Rennes Cedex 7, FR y**

**CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE (C.N.R.S.) (50.0%)**

72 Inventor/es:

**MAUDUIT, MARC y  
ROUEN, MATHIEU**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU SLP, .**

**Observaciones :**

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques  
o Bemerkungen) en el folleto original publicado  
por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 627 216 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 de rutenio que comprenden un diaminocarbeno N-heterocíclico insaturado asimétrico

La presente invención se refiere a sales de imidazolio asimétricas y su procedimiento de preparación.

5 Los diaminocarbenos N-heterocíclicos o NHC (en inglés *N-Heterocyclic Carbene*) son ligandos ampliamente utilizados en catálisis organometálica. Esto es debido a que los diaminocarbenos N-heterocíclicos pueden formar especies muy reactivos cuando están asociados a un metal. Estas especies se denominan entonces complejos metálicos diaminocarbénicos.

10 Entre los numerosos ligandos, se pueden citar principalmente los ligandos de tipo imidazolidin-2-ilideno (NHC saturado), y los ligandos de tipo imidazolin-2-ilideno (NHC insaturado). En efecto, estos ligandos forman junto con un metal complejos particularmente adaptados para la catálisis organometálica. Las publicaciones *NHCs in Synthesis*, S. P. Nolan, Ed., 2006, Wiley-VCH; *NHCs in Transición Metal Catalysis*, F. Glorius, Ed 2006, Springer. *N-heterocyclic Carbenes*, S. D. Diez-González, Ed. 2011, RSC Catalysis Series, RSC Publishing, dan a conocer complejos metálicos diaminocarbénicos de este tipo.

15 Se demuestra actualmente que los complejos metálicos diaminocarbénicos han permitido, no sólo aumentar el rendimiento de determinadas reacciones químicas, sino también realizar nuevas reacciones químicas hasta entonces inexistentes. Los complejos metálicos diaminocarbénicos han permitido, por ejemplo, mejorar los rendimientos de la mayoría de las reacciones catalizadas por metales, y especialmente en las reacciones de acoplamiento C-C, C-N, C-O, C-S, etc... Estas reacciones de acoplamiento son ampliamente utilizados en procesos industriales de química fina como el descrito en la publicación Dunetz *et al.*, *Chem. Rev.* 2011, 111, 2177-2250.

20 Generalmente, la situación actual de la técnica demuestra que son los ligandos diaminocarbénicos imidazolidin-2-ilideno o imidazolin-2-ilideno 1,3 disustituidos simétricos los que participan en los sistemas catalíticos organometálicos (véase las publicaciones citadas anteriormente).

25 Sin embargo, determinadas publicaciones demuestran que los ligandos diaminocarbénicos imidazolidin-2-ilideno o imidazolin-2-ilideno 1,3-disustituido asimétricos, que llevan por lo tanto grupos carbonados no idénticos, también pueden participar en los sistemas catalíticos organometálicos. Así, la publicación Blechert *et al.*, *Dalton Trans.* 2012, 41, 8215-8225 muestra buenas reactividades y selectividades para ligandos carbénicos asimétricos. La publicación Grubbs *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 113, 7490-7496 demuestra además que pueden observarse buenas reactividades y selectividades cuando un ligando diaminocarbeno N-heterocíclico lleva un sustituyente aromático por una parte y un grupo alquilo por otra parte.

30 La naturaleza y la elección de grupos sustituyentes carbonados sin embargo, siguen siendo no obstante muy limitadas en cuanto a los ligandos diaminocarbénicos imidazolin-2-ilideno 1,3-disustituidos asimétricos. Esto es debido, en particular, a la dificultad de la síntesis de sales de imidazolio asimétricas precursoras.

35 En efecto, para sintetizar un ligando diaminocarbénico imidazolin-2-ilideno 1,3-disustituido asimétrico es crucial generar en primer lugar una sal de imidazolio precursora. Esta síntesis es compleja y requiere, ya sea un gran número de operaciones químicas (de 4 a 6 operaciones químicas distintas) o una elección limitada de grupos carbonosos sustituyentes.

La publicación Organ *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, 46, 2768-2813., y la publicación César *et al. Chem. Rev.* 2011, 111, 2701-2733 demuestran la complejidad y las limitaciones de la síntesis de ligandos diaminocarbénicos imidazolin-2-ilideno 1,3-disustituidos asimétricos.

40 Los complejos que llevan un ligando 1-aril-3-cicloalquil-imidazolidin-2-ilideno así como un grupo 2-alcóxibencilideno (tipo Hoveyda-Grubbs), para utilización como catalizadores de metátesis se han mostrado en la publicación *Adv. Synthesis & Catalysis* 2007,349(10), 1692-1700.

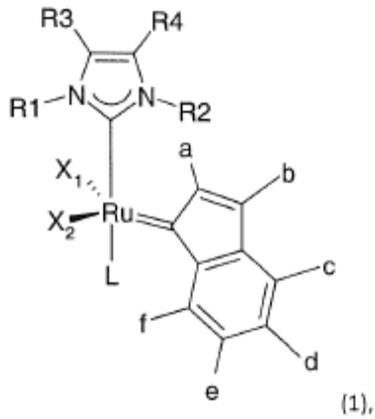
45 Los ligandos diaminocarbénicos imidazolin-2-ilideno 1,3-disustituidos asimétricos presentan un gran interés científico y económico, pero no pueden hoy en día ser sintetizados de manera competitiva a escala industrial porque el número de operaciones químicas es demasiado alto, en particular. Además, la selección de los grupos sustituyentes no idénticos es limitada.

50 Muy particularmente, la situación actual de la técnica no describe ningún método adecuado para sintetizar ligandos diaminocarbenos N-heterocíclicos de tipo 1-aril-3-cicloalquil-imidazolin-2-ilideno (es decir NHC sustituidos, por una parte, por un grupo aromático, y por otra, por un grupo alquilo alifático secundario cíclico). Es obvio que la situación actual de la técnica no describe complejos metálicos diaminocarbénicos que llevan estos ligandos.

La invención viene a mejorar la situación.

Por lo tanto, la invención se refiere a un complejo de rutenio alquilideno que comprende un ligando 1-aril-3-cicloalquil-imidazolin-2-ilideno, caracterizado por que el grupo cicloalquilo de dicho ligando 1-aril-3-cicloalquil-imidazolin-2-ilideno es un alquilo alifático secundario cíclico.

El complejo de rutenio alquilideno puede ser de fórmula general seleccionada del grupo constituido por la fórmula 1,



en la que

R1 es un grupo aromático,

5 R2 es un grupo alquilo alifático secundario cíclico,

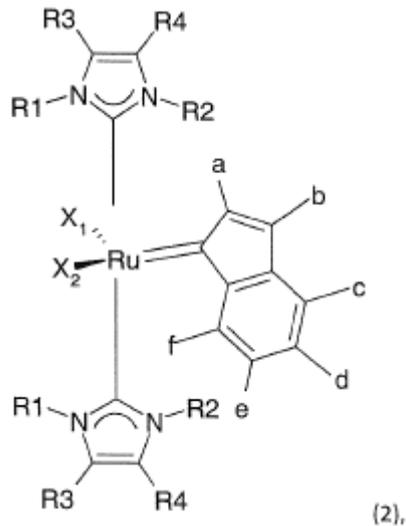
R3 y R4 se seleccionan independientemente uno del otro en el grupo constituido por un átomo de hidrógeno, por haluro y un grupo alquilo,

X<sub>1</sub> y X<sub>2</sub> son ligandos aniónicos,

L es un ligando no cargado, y

10 a, b, c, d, e y f se seleccionan independientemente uno de otro en el grupo que constituido por un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo y un grupo heteroalquilo;

de la fórmula 2:



en la que

15 R1 es un grupo aromático,

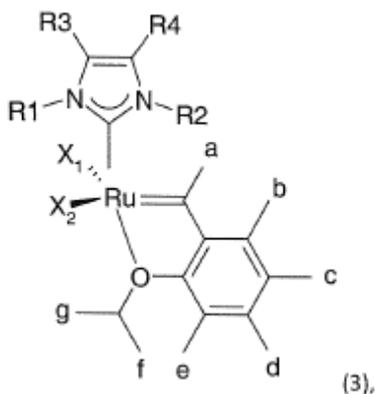
R2 es un grupo alquilo alifático secundario cíclico,

R3 y R4 se seleccionan independientemente uno de otro del grupo constituido por un átomo de hidrógeno, por haluro y un grupo alquilo,

X<sub>1</sub> y X<sub>2</sub> son ligandos aniónicos, y

a, b, c, d, e y f se seleccionan independientemente uno de otro del grupo que constituido por un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo y un grupo heteroalquilo;

de la fórmula 3:



5 en la que

R1 es un grupo aromático,

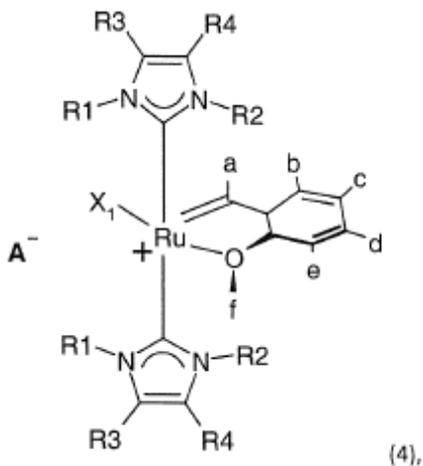
R2 es un grupo alquilo alifático secundario cíclico,

R3 y R4 se seleccionan independientemente uno del otro en el grupo constituido por un átomo de hidrógeno, por haluro y un grupo alquilo,

10  $X_1$  y  $X_2$  son ligandos aniónicos, y

a, b, c, d, e, f y g se seleccionan independientemente uno de otro en el grupo constituido por un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo y un grupo heteroalquilo;

y de la fórmula 4:



15 en la que

R1 es un grupo aromático,

R2 es un grupo alquilo alifático secundario cíclico,

R3 y R4 se seleccionan independientemente uno de otro del grupo constituido por un átomo de hidrógeno, por un haluro y por un grupo alquilo,

20 a, b, c, d, e y f se seleccionan independientemente uno del otro en el grupo constituido por un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo y un grupo heteroalquilo,

$X_1$  es un ligando aniónico, y

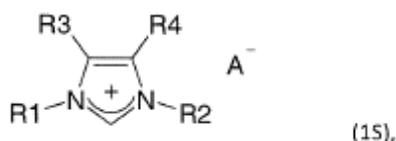
A<sup>-</sup> es un anión.

R1 se puede seleccionar en el grupo constituido por 2,4,6-trimetilfenilo, 3,5-dinitrofenilo, 2,4,6-tris(trifluorometil)fenilo, 2,4,6-triclorofenilo y hexafluorofenilo. R2 se puede seleccionar en el grupo constituido por ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclodecilo, ciclododecilo y ciclopentadecilo. R3 y R4 son cada uno preferentemente un átomo de hidrógeno.

La invención se refiere asimismo a una utilización de un complejo de rutenio alquilideno como se definió anteriormente como catalizador en una reacción de metátesis de olefinas.

Además, la invención se refiere a un procedimiento de preparación de un complejo de rutenio alquilideno que comprende las etapas siguientes:

10 a. formar una primera mezcla de reacción para la puesta en contacto de una sal de imidazolio de fórmula 1S:



en la que

R1 es un grupo aromático,

15 R2 se selecciona entre un grupo de grupo alquilo alifático secundario cíclico y un grupo heteroalquilo,

R3 y R4 se seleccionan independientemente uno de otro den el grupo constituido por un átomo de hidrógeno, por haluro y un grupo alquilo, y

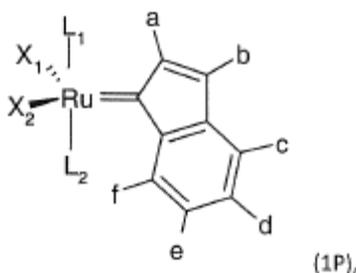
A<sup>-</sup> es un anión,

20 con una base fuerte en el disolvente, bajo una atmósfera inerte a temperatura ambiente durante un período de al menos 30 minutos;

b. añadir a la mezcla de reacción formada en la etapa a, un complejo de rutenio precursor, a continuación calentar a una temperatura de al menos 40°C durante un período de al menos 2 horas;

c. aislar un complejo de rutenio alquilideno.

25 La etapa b. puede realizarse a una temperatura de alrededor de 80°C y el complejo de rutenio precursor añadido a esta etapa puede ser de fórmula 1P:



en la que,

X1 y X2 son ligandos aniónicos,

L1 y L2 son ligandos no cargados, preferentemente triciclohexilfosfina, y

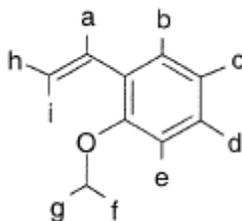
30 a, b, c, d, e y f se seleccionan independientemente uno de otro en el grupo constituido por un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo y un grupo heteroalquilo.

En una realización, el método comprende además la etapa d. siguiente:

d. formar una segunda mezcla de reacción poniendo en contacto el complejo de rutenio alquilideno aislado en la etapa c. con estirenil éter.

La etapa b. puede realizarse durante un período de al menos 3 horas y el complejo de rutenio precursor puede ser del tipo dicho Hoveyda-Grubbs de 1ª generación.

En una realización preferida de la invención, la estirenil éter es de la fórmula 4H:



(4H),

5 en la que a, b, c, d, e, f, g, i y h se seleccionan independientemente entre si en el grupo constituido por un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo y un grupo heteroalquilo.

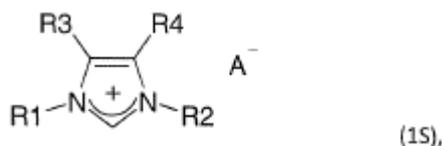
Otras ventajas y características de la invención aparecerán en la lectura de la descripción detallada a continuación y en los gráficos adjuntos en los que:

- 10 – la figura 1 muestra la estabilidad de un complejo de rutenio alquilideno según la invención de fórmula 1.1 en tolueno a 60°C;
- la figura 2 muestra la actividad catalítica de un complejo de rutenio alquilideno según la invención de fórmula 1.1 a 1 mol% en reacción de metátesis ciclante de dietil 2-alil-2-(2-metilalil)malonato de dietilo a 30°C;
- 15 – la figura 3 muestra la actividad catalítica de un complejo de rutenio alquilideno según la invención de fórmula 1.1 a 1 mol% en reacción de metátesis ciclante del 2-alil-2-(2-metilalil)malonato de dietilo a 60°C;
- la figura 4 muestra la actividad catalítica de un complejo de rutenio alquilideno según la invención de fórmula 1.1 a 2 mol% en la reacción de metátesis ciclante del 2,2-bis(2-metilalilo)malonato de dietilo a 80°C;
- 20 – la figura 5 muestra la actividad catalítica de un complejo de rutenio alquilideno según la invención de fórmula 1.2 a 0,2 M en la reacción de metátesis ciclante de 2,2-bis(2-metilalilo)malonato de dietilo a 80°C;
- la figura 6 muestra la estabilidad de un complejo de rutenio alquilideno según la invención de fórmula 2.1 en tolueno a 60°C;
- 25 – la figura 7 muestra la actividad catalítica de un complejo de rutenio alquilideno según la invención de fórmula 2.1 a 1 mol% en la reacción de metátesis ciclante del alilmetalilmalonato de dietilo a 60°C;
- la figura 8 muestra la actividad catalítica de un complejo de rutenio alquilideno según la invención de fórmula 2.1 a 1 mol% en la reacción de metátesis ciclante del alilmetalilmalonato de dietilo a 100°C en tolueno y heptano;
- 30 – la figura 9 muestra la actividad catalítica de un complejo de rutenio alquilideno según la invención de fórmula 2.1 a 1 mol% en la reacción de metátesis ciclante del alilmetalilmalonato de dietilo a 120°C en octano y en carbonato de dietilo;
- la figura 10 muestra la actividad catalítica de un complejo de rutenio alquilideno según la invención de fórmula 2.1 a 1 mol% en la reacción de metátesis ciclante del 2,2-bis(2-metilalil)malonato de dietilo a 35 130°C por adición sucesiva ;
- la figura 11 muestra la actividad catalítica de un complejo de rutenio alquilideno según la invención de fórmula 2.2 a 2 mol% en la reacción de metátesis ciclante del 2,2-bis (2-metilalil)malonato de dietilo a 80°C;
- 40 – la figura 12 muestra la estabilidad de un complejo de rutenio alquilideno según la invención de fórmula 1.4 en tolueno a 60° C;
- la figura 13 muestra la actividad catalítica de un complejo de rutenio alquilideno según la invención de fórmula 1.4 a 1 mol% en la reacción de metátesis ciclante del 2-alil-2- (2-metilalil) malonato de dietilo a 35°C;

- la figura 14 muestra la actividad catalítica de un complejo de rutenio alquilideno según la invención de fórmula 1.5 a 1 mol% en la reacción de metátesis ciclante del 2-alil-2-(2-metilalil)malonato de dietilo a 30°C;
- 5 – la figura 15 muestra la actividad catalítica de un complejo de rutenio alquilideno según la invención de fórmula 1.5 a 1 mol% en la reacción de metátesis ciclante (RCM) del 2-alil-2- 2-metilalil)malonato de dietilo a 60°C ;
- la figura 16 muestra la estabilidad térmica de un complejo de rutenio alquilideno según la invención de fórmula 4.1, a 60°C y a 80°C; y
- 10 – la figura 17 muestra la actividad catalítica de un complejo de rutenio alquilideno según la invención de fórmula 4.1 a 1 mol% en la reacción de metátesis ciclante (RCM) del 2,2-dialilmalonato de dietilo a 120°C en xileno ( XYL) y en carbonato de dietilo (DEC).

Los dibujos y la descripción siguiente contienen, esencialmente, elementos de determinado carácter. Podrán, por tanto, no sólo servir para comprender mejor la presente invención, sino también contribuir a su definición, si es necesario.

- 15 La síntesis de un complejo de rutenio alquilideno según la invención comprende una etapa previa de síntesis de una sal de imidazolio asimétrica fórmula 1S:



- 20 en la que R1 es un grupo aromático, R2 se selecciona entre un grupo alquilo alifático secundario cíclico, R3 y R4 se seleccionan independientemente uno de otro del grupo constituido por hidrógeno, haluro y un grupo alquilo, y A<sup>-</sup> es un anión.

La síntesis de esta sal se realiza en una sola operación y comprende las etapas siguientes:

- a. formar una mezcla de reacción poniendo en contacto un equivalente (1 eq) de una anilina de fórmula 2S:



con un equivalente (1 eq) de un compuesto de fórmula 3S:

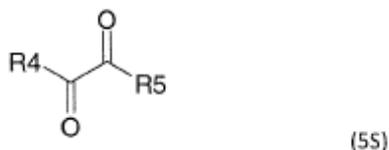


25

en presencia de al menos cuatro equivalentes y medio (4,5 eq) de un ácido de Brønsted de fórmula 4S:



- b. formar una solución que comprende un equivalente (1 eq) de un dicarbonilo de fórmula 5S:



- 30 un equivalente (1 eq) de formaldehído, y al menos cuatro equivalentes y medio (4,5 eq) del ácido de Brønsted de fórmula 4, llevar dicha solución a alrededor de 80°C y añadirla la mezcla de reacción formada en la etapa a.;

c. dejar en agitación durante al menos 2 horas a aproximadamente 80°C; y

d. aislar la sal de imidazolio asimétrico de fórmula 1S.

- 35 Esta síntesis permite obtener por lo tanto en una sola operación química una sal de imidazolio 1,3-disustituido que lleva un grupo aromático, por una parte, y por otra un grupo cicloalquilo.

El ácido de Brønsted de fórmula 4S puede ser en particular el ácido acético. Esto proporciona contraión  $A^-$  de tipo acetato.

- La selectividad de la reacción de síntesis de la sal de imidazolio 1,3-disustituido puede alcanzar una relación de 1/30/1 a favor de la sal de imidazolio asimétrica deseada (más exactamente, una parte de la primera sal simétrica, 1 parte de la segunda sal de imidazolio simétrica, y 30 partes de la sal de imidazolio asimétrica). En efecto, los solicitantes han descubierto que cuando una amina aromática y una amina alifática se ponen en contacto en las condiciones descritas anteriormente, su diferencia de reactividad minimiza la formación de sales de imidazolio 1,3-bis-arílicas y 1,3-bis-alquílicas que son subproductos de la reacción que resultan de una reacción de autocondensación de las aminas presentes en el medio de reacción.
- 10 Para hacer más estable la sal de imidazolio asimétrica (o sea más reactiva para con los complejos de rutenio precursores, especialmente), se espera que está previsto proporcionar un contraión  $A^-$  seleccionado del grupo constituido por un anión tetrafluoroborato, un anión hexafluorofosfato, un anión hexafluoroantimonio, un anión tetraquis[(3,5-trifluorometil)fenil]borato y un anión haluro. Por lo tanto, es ventajoso prever un cambio de contraión.

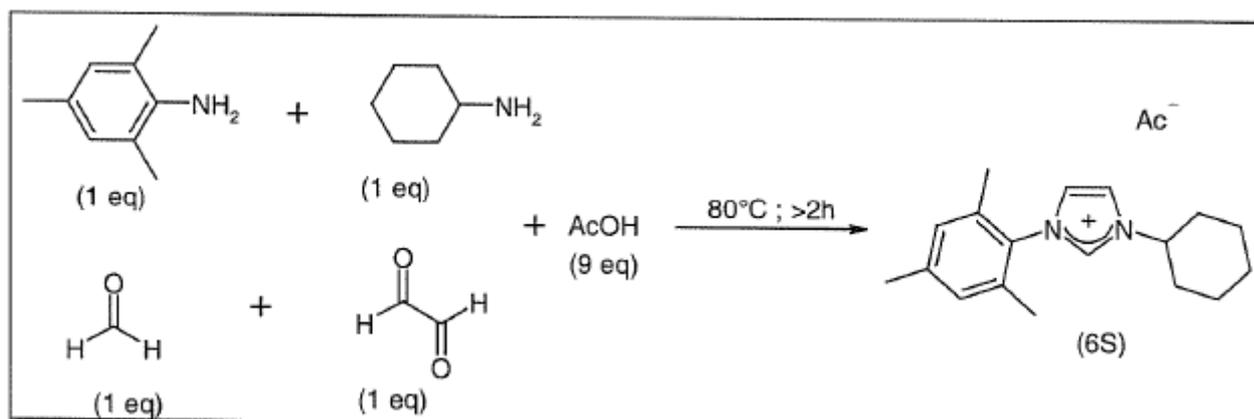
Para ello, las etapas a. a d. descritas anteriormente son seguidas de las etapas e. a f. a continuación:

- 15 e. añadir un equivalente (1 eq) de una sal inorgánica y disolvente orgánico, preferentemente diclorometano, a la sal de imidazolio asimétrica aislada en la etapa d.;
- f. dejar en agitación a temperatura ambiente durante al menos una hora y realizar una extracción agua/disolvente orgánico, seguida de una evaporación de dicho disolvente orgánico;
- g. precipitar con un disolvente orgánico polar y después aislar la sal de imidazolio asimétrica de fórmula 1B.
- 20 La sal inorgánica de la etapa e. se selecciona del grupo constituido por tetrafluoroborato de potasio, tetrafluoroborato de sodio, tetrafluoroborato de litio, tetrafluoroborato de hidrógeno, tetrafluoroborato de amonio, hexafluorofosfato de potasio, hexafluorofosfato de sodio, hexafluorofosfato de litio, hexafluorofosfato de hidrógeno, hexafluorofosfato de amonio, hexafluoroantimonio de plata, hexafluoroantimonio de potasio, hexafluoroantimonio de sodio, hexafluoroantimonio de litio, tetraquis[(3,5-trifluorometil)fenil]borato de potasio, tetraquis[(3,5-trifluorometil)fenil]borato de sodio y tetraquis[(3,5-trifluorometil)fenil]borato de litio y ácido halogénico.
- 25

Esto permite obtener un contraión adecuado.

- Según diferentes realizaciones previstas, R1 se selecciona del grupo constituido por 2,4,6-trimetilfenilo, 3,5-dinitrofenilo, 2,4,6-tris(trifluorometil)fenilo, 2,4,6-triclorofenilo y hexafluorofenilo; y R2 se selecciona del grupo constituido por ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclodecilo, ciclododecilo y ciclopentadecilo. La elección entre estos grupos permite una buena estabilidad estérica de la sal al principio, y del complejo de rutenio en un segundo momento, como se verá más adelante.
- 30

Tomando como ejemplo un grupo R1 de 2,4,6-trimetilfenilo, un grupo R2 de ciclohexilo y los grupos R3 y R4 de hidrógeno, y siguiendo el procedimiento descrito anteriormente, se obtiene un 1-aryl-3-cicloalquil-imidazolin-2-ilideno de fórmula 6S a continuación:



Esquema de reacción I: síntesis de la sal de imidazolio asimétrica intermedia en la que R1 es 2,4,6-trimetilfenilo y R2 es el ciclohexilo.

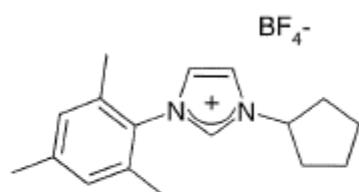
- Para determinar la selectividad de la reacción, el medio de reacción que comprende la sal 1-aryl-3-cicloalquil-imidazolin-2-ilideno de fórmula 6S se enfría a temperatura ambiente. A continuación se añade agua seguido de disolvente (por ejemplo acetato de etilo o diclorometano). Se extrae la fase acuosa (por ejemplo tres veces) con disolvente. Las fases orgánicas se combinan y se secan sobre una sal aniónica (por ejemplo, sobre sulfato de
- 40

magnesio). A continuación, la fase orgánica se concentra a vacío. Un análisis de resonancia magnética nuclear (RMN) de la reacción en bruto permitir determinar la selectividad de la reacción.

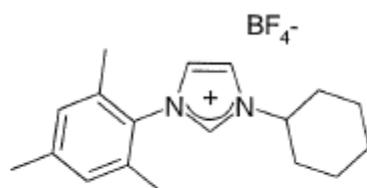
- 5 El intercambio del anión acetato por otro anión, a fin de hacer que la sal más estable o sea más reactiva, puede realizarse de la manera siguiente: el medio de reacción en bruto se disuelve en disolvente (por ejemplo diclorometano). A continuación se añade 1 equivalente de la sal inorgánica que comprende el contranión deseado (por ejemplo, tetrafluoroborato de potasio para obtener un contranión tetrafluoroborato). La mezcla se agita a continuación a temperatura ambiente durante varias horas (por ejemplo, 3 h), a continuación, se realiza una extracción líquido/líquido, es decir, una extracción de agua/disolvente orgánico. Para esto se añade agua y la fase orgánica se separa de la fase acuosa. La fase acuosa se lava (por ejemplo, tres veces) con disolvente. Cada fase orgánica se seca sobre una sal aniónica (por ejemplo sobre sulfato de magnesio) y se concentra a vacío. En general, se obtiene un aceite marrón, al que se añade un disolvente orgánico para una precipitación (por ejemplo acetato de etilo). A continuación la mezcla se puede someter a un tratamiento con ultrasonidos durante algunos minutos (por ejemplo 5 minutos). Se forma un sólido que se filtra sobre material sinterizado, se lavan a continuación con disolvente (por ejemplo, con acetato de etilo) para dar el imidazolio asimétrico deseado con un anión deseado (por ejemplo, un anión tetrafluoroborato).
- 10
- 15

En general, la precipitación anterior por un disolvente orgánico polar puede hacerse utilizando acetato de etilo, éter dietílico o una cristalización en etanol. Preferiblemente, se utiliza la precipitación con acetato de etilo.

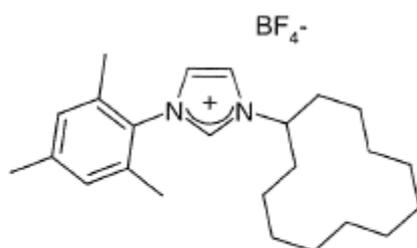
- 20 Por el protocolo operatorio anterior, que no supone más que una sola operación química, los solicitantes han podido sintetizar un gran número de sales. En particular, los solicitantes han sintetizado las sales de imidazolio asimétricas de fórmula 7S, 8S, 9S, 10S, 11S, 12S, 13S, 14S, 15S, 16S, 17S y 18S:



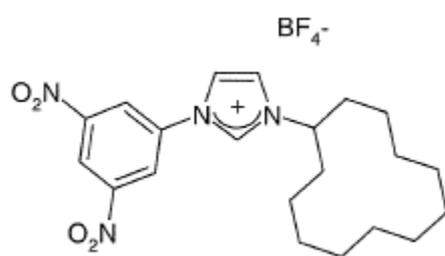
(75);



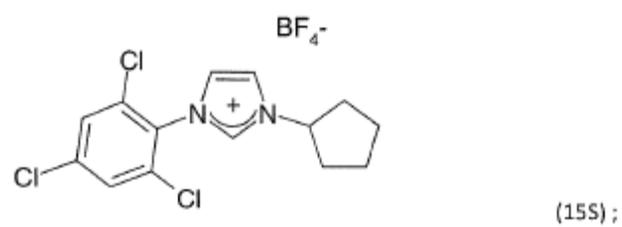
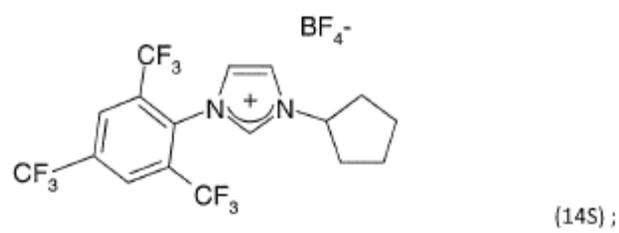
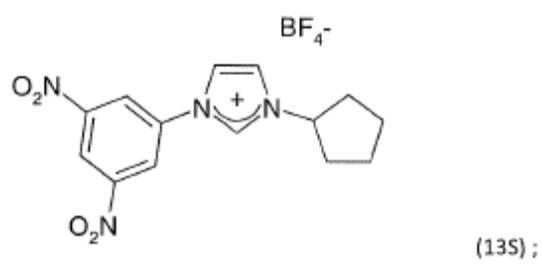
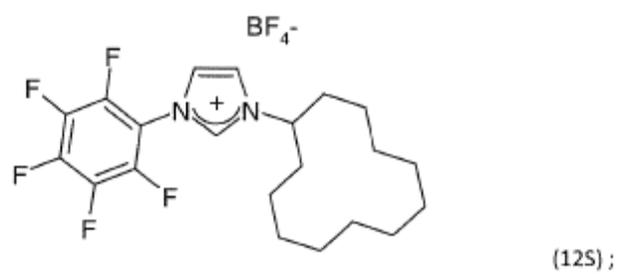
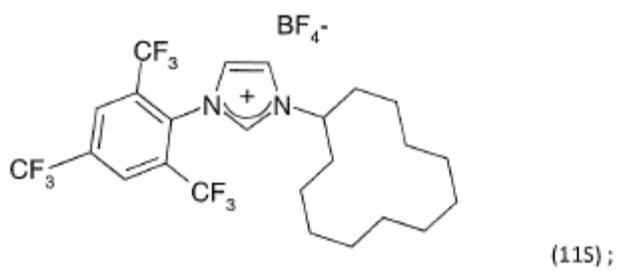
(85);

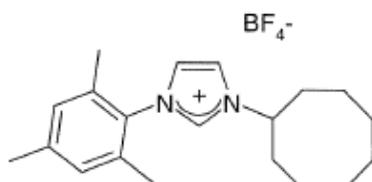


(95);

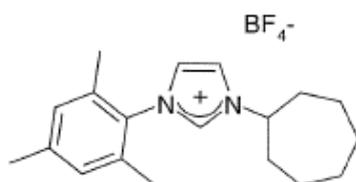


(105);

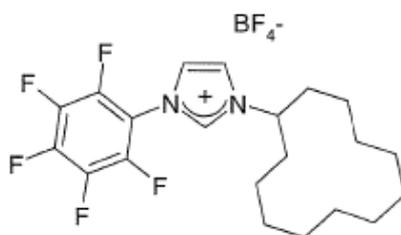




(165);

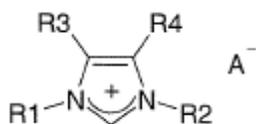


(175);



(185).

En general, los solicitantes han sintetizado sales de imidazolio asimétrica de fórmula 1S



(1S),

5 en la que R1 es un grupo aromático, R2 es un grupo alquilo alifático secundario cíclico, R3 y R4 se seleccionan independientemente uno de otro del grupo constituido por hidrógeno, haluro y por un grupo alquilo, y A<sup>-</sup> es un anión.

R1 puede ser en particular 2,4,6-trimetilfenilo, 3,5-dinitrofenilo, 2,4,6-tris(trifluorometilo)fenilo, 2,4,6-triclorofenilo o hexafluorofenilo.

R2 puede ser en particular ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclodecilo, ciclododecilo o ciclopentadecilo.

10 R3 y R4 pueden ser cada uno hidrógeno. R3 y R4 también pueden ser haluros (por ejemplo, un átomo de cloro o haluros de alquilo). R3 y R4 también pueden ser grupos alquilo (por ejemplo metilo, etilo, propilo o isopropilo).

El anión A<sup>-</sup> puede ser en particular un anión tetrafluoroborato, un anión hexafluorofosfato, un anión acetato, un anión hexafluoroantimonio, un anión tetraquis[(3,5-trifluorometil)fenil]borato y un anión haluro.

15 Una vez sintetizada la sal de imidazolio asimétrico de fórmula 1S, los complejos de rutenio de la invención pueden sintetizarse. En efecto, el catión de la sal de imidazolio asimétrica forma el ligando, es decir, el ligando diaminocarbene N-heterocíclico (NHC), del complejo metálico diaminocarbénico de la invención (el complejo de rutenio alquilideno).

20 Las condiciones experimentales para la síntesis química de complejos de rutenio alquilideno según la invención, pueden ser las condiciones utilizadas convencionalmente en la situación actual de la técnica. Por lo tanto, la combinación de nuevos ligandos diaminocarbene N-heterocíclicos descritos anteriormente con un complejo de rutenio precursor, para formar complejos de rutenio alquilideno según la invención puede realizarse en condiciones experimentales sustancialmente análogas a las descritas en las publicaciones científicas siguientes:

- Ledoux, N.; Linden, A.; Allaert, B.; Mierde, H. V.; Verpoort, F. *Adv. Synth. Catal.* 2007; 349:1692;

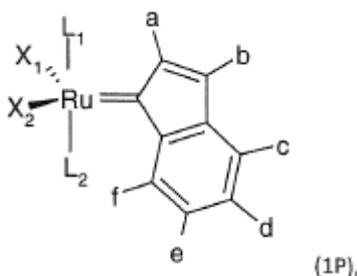
- Fournier, P. A.; Collins, S. K. *Organometallics* 2007, 26, 2945;
- Vehlow, K.; Gessler, S.; Blechert S. *Angew Chem. Int. Ed.* 2007, 46, 8082;
- Chung, C. K.; Grubbs, R. H.; *Org. Lett.* 2008, 10, 2693;

a las que conviene referirse en la lectura de la presente descripción.

- 5 Una desprotonación de la sal de imidazolio (1 a 3,5 eq.) por una base fuerte (por ejemplo terc-amilato de potasio o hexametildisilazano de potasio, asimismo de 1 a 3,5 eq.) en atmósfera inerte, a temperatura ambiente y en presencia de disolvente (tolueno por ejemplo), permite generar el diaminocarbeno N-heterocíclico libre.

Después de treinta minutos de reacción, un complejo de rutenio precursor (1 eq.) se introduce en la mezcla de reacción. A continuación, la mezcla de reacción se calienta a 80°C durante dos horas. Por último, una purificación sobre gel de sílice permite separar diversas impurezas del complejo de rutenio así formado.

10 Por complejo de rutenio precursor se entiende un complejo de la fórmula general 1P siguiente:

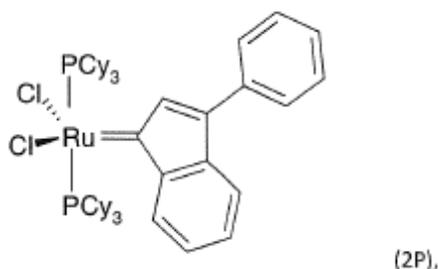


en la que,

X1 y X2 son ligandos aniónicos,

- 15 L1 y L2 son ligandos no cargados, preferentemente triciclohexilfosfina, y a, b, c, d, e y f se seleccionan independientemente entre sí del grupo constituido por un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo y un grupo heteroalquilo.

Se puede utilizar en particular el complejo de rutenio precursor de la serie M (por ejemplo el compuesto M1) de la sociedad Umicore (marca registrada) de la fórmula 2P siguiente:



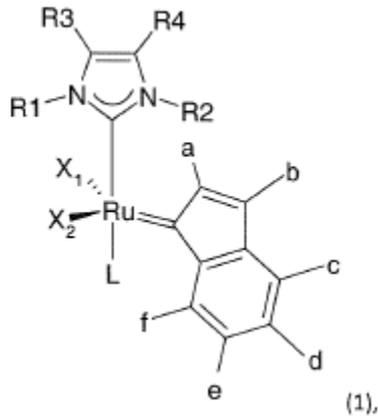
- 20 en la que PCy3 representa triciclohexilfosfina. Se trata precisamente del dicloruro de bis(triciclohexilfosfina)-3-fenil-1H-inden-1-ilideno-rutenio(II).

En otras realizaciones, se pueden utilizar otros complejos de rutenio precursores, tal como por ejemplo el complejo denominado catalizador de Grubbs de 1ª generación o bencilideno-bis(triciclohexilfosfina)dicloro-rutenio.

- 25 En estas condiciones, la sal de imidazolio desprotonado reacciona con el complejo de rutenio precursor para formar un complejo de rutenio según la invención, que comprende a saber, un ligando 1-aryl-3-cicloalquil-imidazolin-2-ilideno, en el que el grupo cicloalquilo del ligando 1-aryl-3-cicloalquil-imidazolin-2-ilideno es un alquilo alifático secundario cíclico.

- 30 En la práctica, el/los ligando(s) L1 y/o L2 de fórmula 1P está(n) sustituido(s) por el diaminocarbeno N-heterocíclico libre.

Por lo tanto, cuando uno sólo de los ligandos L1 o L2 está sustituido por un diaminocarbeno N-heterocíclico libre, el complejo de la invención pueden ser de la fórmula general de la fórmula 1,



en la que

R1 es un grupo aromático,

R2 es un grupo alquilo alifático secundario cíclico,

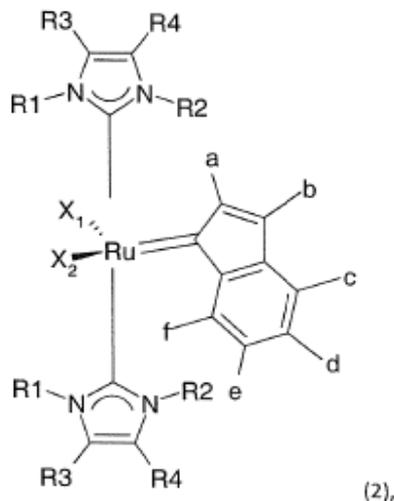
- 5 R3 y R4 se seleccionan independientemente uno del otro del grupo constituido por un átomo de hidrógeno, un haluro y un grupo alquilo,

X<sub>1</sub> y X<sub>2</sub> son ligandos aniónicos,

L es un ligando no cargado, y

- 10 a, b, c, d, e y f se seleccionan independientemente uno de otro del grupo constituido por un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo y un grupo heteroalquilo.

Cuando los dos ligandos L1 y L2 están sustituidos cada uno por el diaminocarbene N-heterocíclico libre, el complejo de la invención puede ser de la fórmula general de la fórmula 2:



en la que

- 15 R1 es un grupo aromático,

R2 es un grupo alquilo alifático secundario cíclico,

R3 y R4 se seleccionan independientemente uno del otro del grupo constituido por un átomo de hidrógeno, haluro y un grupo alquilo,

X<sub>1</sub> y X son ligandos aniónicos, y

- 20 a, b, c, d, e y f se seleccionan independientemente uno del otro del grupo constituido por un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo y un grupo heteroalquilo.

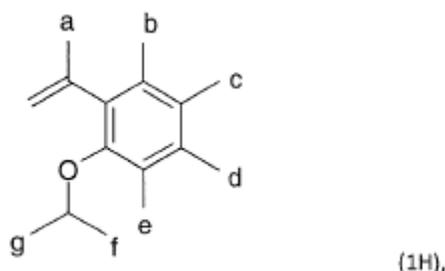
Por lo general, se obtiene una mezcla de complejos de fórmula 1 y fórmula 2, y en proporciones en favor del complejo de fórmula 1 cuando la sal de imidazolio se utiliza en una cantidad de aproximadamente 1 a 1,3 eq., y en proporciones en favor del complejo de fórmula 2 cuando la sal de imidazolio se utiliza en una cantidad de aproximadamente 2,2 a 3 eq.

- 5 En resumen, los complejos de rutenio de la invención pueden comprender uno o dos ligandos 1-aryl-3-cicloalquil-imidazolin-2-ilideno, en el/los que el/los grupo(s) cicloalquilo(s) de cada ligando 1-aryl-3-cicloalquil-imidazolin-2-ilideno es un alquilo alifático secundario cíclico.

Los complejos de rutenio de la invención y que comprenden un único ligando 1-aryl-3-cicloalquil-imidazolin-2-ilideno (por ejemplo, un compuesto de fórmula 1 anterior; 1 eq.) pueden reaccionar con compuestos de tipo estirenil éter (aproximadamente 1,1 a 1,75 eq.) para formar complejos de rutenio denominados complejos de rutenio quelantes. Esta reacción se lleva a cabo generalmente en presencia de un ácido de Lewis (por ejemplo, cloruro de cobre

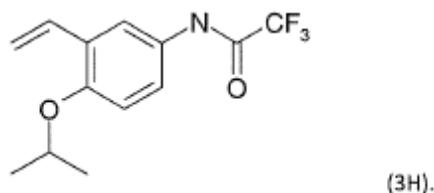
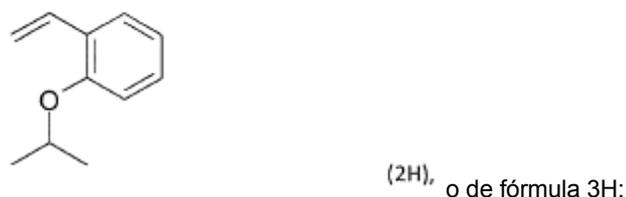
- 10 I, 1,1 a 1,6 eq.) y disolvente (por ejemplo diclorometano) a una temperatura de 35°C para una duración de aproximadamente 5 horas.

- 15 El estirenil éter puede ser de la fórmula 1H:

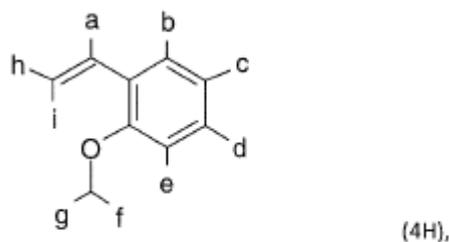


en la que a, b, c, d, e, f y g se seleccionan independientemente uno de otro del grupo constituido por hidrógeno, un grupo alquilo y un grupo heteroalquilo, donde f y e formar opcionalmente un ciclo. Preferentemente, a, b, c, d y e son cada uno un átomo de hidrógeno (H), y f y g son cada uno un grupo metilo (CH<sub>3</sub>).

- 20 Por ejemplo el estirenil éter puede ser de fórmula 2H:

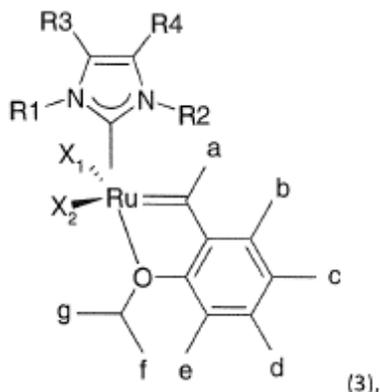


Más en general el estirenil éter es de fórmula 4h:



- 25 en la que a, b, c, d, e, f, g, h e i se seleccionan independientemente uno del otro en el grupo constituido por un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo y un grupo heteroalquilo.

Por lo tanto, el complejo de rutenio alquilideno de la invención puede ser de fórmula 3:



en la que

R1 es un grupo aromático,

5 R2 es un grupo alquilo alifático secundario cíclico,

R3 y R4 se seleccionan independientemente uno de otro del grupo constituido por un átomo de hidrógeno, haluro y un grupo alquilo,

X<sub>1</sub> y X<sub>2</sub> son ligandos aniónicos, y

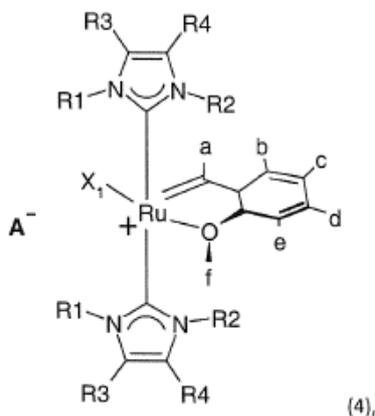
10 a, b, c, d, e, f y g se seleccionan independientemente uno del otro en el grupo constituido por un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo y un grupo heteroalquilo, donde f y e forman opcionalmente un ciclo.

En una realización particular de la invención y en condiciones seleccionadas, los solicitantes también han sintetizado un complejo de rutenio según la invención de la forma denominada quelante catiónica. Las condiciones se detallan a continuación.

15 Una desprotonación de la sal imidazolio (2,7 a 3,5 eq.) por una base fuerte (2,7 a 3,5 eq. de hexametildisilazano de potasio) en atmósfera inerte, a temperatura ambiente y en presencia de disolvente (tolueno), permite generar el diaminocarbene N-heterocíclico libre.

20 Después de treinta minutos de reacción, un complejo de rutenio precursor (1 eq.) se añade a la mezcla de reacción. Se trata del complejo de rutenio precursor de Sigma-Aldrich (marca registrada) denominado Hoveyda-Grubbs de 1<sup>a</sup> generación (en inglés: "Hoveyda-Grubbs catalyst 1<sup>st</sup> generation") disponible en el mercado de la firma Sigma-Aldrich Co. Este complejo de rutenio precursor es el dicloro(o-isopropoxifenilmetileno)(triciclohexilfosfina)rutenio (II). La mezcla obtenida se deja reaccionar a una temperatura de alrededor de 40°C durante un período de aproximadamente 2 horas.

Al hacerlo así, el complejo de rutenio alquilideno de la invención puede ser de fórmula 4:



25 en la que

R1 es un grupo aromático,

R2 es un grupo alquilo alifático secundario cíclico,

R3 y R4 se seleccionan independientemente uno de otro del grupo constituido por un átomo de hidrógeno, haluro y un grupo alquilo,

5 a, b, c, d, e y f son seleccionan independientemente uno del otro del grupo constituido por un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo y un grupo heteroalquilo,

X1 es un ligando aniónico, y

A<sup>-</sup> es un anión.

10 X1 puede ser un halógeno (por ejemplo cloro) y A<sup>-</sup> puede ser especialmente un anión tetrafluoroborato, un anión hexafluorofosfato, un anión acetato, un anión hexafluoroantimonio, un anión tetraquis(pentafluorofenil)borato y un anión haluro.

### Ejemplos de realización

15 En los siguientes ejemplos, los espectros de RMN <sup>1</sup>H (400 MHz), <sup>13</sup>C (125 MHz), <sup>31</sup>P (162 MHz), <sup>11</sup>B (128MHz) y <sup>19</sup>F (376 MHz) se han realizado en un espectrómetro de transformada de Fourier Bruker ARX 400 con desacoplamiento de protones para todos los núcleos excepto <sup>1</sup>H. Los desplazamientos químicos (δ) se expresan en partes por millón (ppm) en el disolvente deuterado indicado. Se han utilizado las abreviaturas siguientes para designar la pluralidad de señales s (singlete), d (doblete), t (triplete), q (cuarteto) quin. (quinteto), sept. (septeto), m (multiplete), bs (singlete ancho).

Por otra parte, el tolueno se seca en columna desecante y se coloca sobre un tamiz molecular 4Å antes de ser desgasificado. El diclorometano se destila en hidruro de calcio.

20 Las cromatografías analíticas de capa fina se han realizado en placas Merck 60F254, en aluminio revestido con sílice, utilizando luz UV a 254 nm o una solución de KMnO<sub>4</sub> al 3% como revelador. Las purificaciones por cromatografía en columna se han realizado con gel de sílice de tipo Merck (marca registrada) 9385 (malla 230-400).

A. Síntesis de sales 1-aril-3-cicloalquil-imidazolio-BF<sub>4</sub><sup>-</sup>:

25 En un matraz se colocan anilina (mesitilamina, 40mmoles, 1 eq) y cicloalquilamina (40mmoles, 1 eq). Después se añade lentamente ácido acético (10 ml, 18mmoles, 4,5 eq). La mezcla se agita a continuación durante 5 minutos.

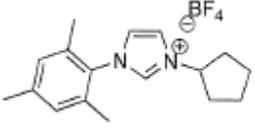
En un matraz se colocan glioxal (4,6 ml, 40 mmoles, 1 eq), formaldehído (3,0 ml, 40 mmoles, 1 eq) y ácido acético (10 ml, 18 mmoles, 4,5 eq) y la mezcla se calienta a 80°C. A esta solución se añade a continuación gota a gota la mezcla de aminas preparada de antemano, y después el medio se deja a 80°C durante el tiempo concedido (de 2 h a 14h).

30 Una vez completa la reacción, el medio de reacción se enfría a temperatura ambiente y luego se añade agua (20 ml), seguido por 40 ml de acetato de etilo (AcOEt). La fase acuosa se extrae tres veces con 20 ml de acetato de etilo (AcOEt) y las fases orgánicas se combinan y secan sobre sulfato de magnesio (MgSO<sub>4</sub>), y se concentran a vacío. El análisis por resonancia magnética nuclear (RMN) del producto de reacción en bruto permite determinar la selectividad de la reacción.

35 El producto de reacción en bruto se disuelve a continuación en 70 ml de diclorometano (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) y después se añaden 5,15 g de tetrafluoroborato de potasio (KBF<sub>4</sub>) (40 mmoles, 1 eq). La mezcla se agita a continuación a temperatura ambiente durante 3 h. Luego, se realiza una extracción líquido/líquido, es decir, una extracción agua/disolvente orgánico (aquí H<sub>2</sub>O/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Para esto, se añaden 20 ml de agua, las fases se separan, la fase acuosa se lava tres veces con 20 ml de diclorometano (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Las fases orgánicas se combinan a continuación, se secan sobre sulfato de magnesio (MgSO<sub>4</sub>), y se concentran a vacío. Al aceite marrón resultante se añade a continuación 40 ml de acetato de etilo (AcOEt) y la mezcla se somete a ultrasonidos durante 5 minutos. Se forma un sólido que se filtra sobre material sinterizado, después se lava con acetato de etilo (AcOEt) para dar 1-aril-3-cicloalquil-imidazolio deseado.

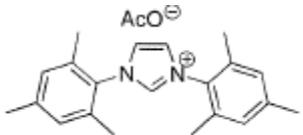
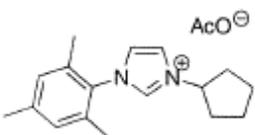
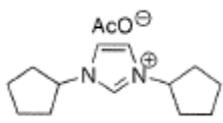
40 Cada sal de 1-aril-3-cicloalquil-imidazolio deseado se ha sometido a un análisis de RMN y se ha confirmado por análisis cristalográfico. Los datos del análisis de RMN de dos sales de 1-aril-3-cicloalquil-imidazolio deseadas se proporcionan a continuación.

A1. Tetrafluoroborato de 5-ciclopentil-2-mesitil-imidazolio

	Fórmula en bruto: C <sub>17</sub> H <sub>23</sub> BF <sub>4</sub> N <sub>2</sub>
	M = 342,18 g/mol
	Rendimiento: 35%

La utilización del procedimiento general para la preparación de imidazolio asimétrico con 3,41 g (40 mmoles) de ciclopentilamina y 5,6 ml de mesitilamina (40 mmoles) conduce a 4,80 g (14 mmoles, 35%) de imidazolio asimétrico en forma de un sólido blanco.

Selectividad de la reacción:

		
1 parte	28,2 partes	1,1 parte

<sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 8,82 (t, *J* = 1,73Hz, 1H<sub>im</sub>); 7,70 (t, *J* = 1,7Hz, 1H<sub>im</sub>); 7,24 (t, *J* = 1,7 Hz, 1H<sub>im</sub>); 6,97 (s, 2H<sub>ar</sub>); 5,03 (g, *J* = 7, 5 Hz, 1H); 2,42 (m, 2H), 2,32 (s, 3H<sub>mes</sub>); 2,00 (s, 6H<sub>mes</sub>); 1,92 (m, 4H), 1,77 (m, 2H)

<sup>13</sup>C (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 141,31; 136,6; 134,4 (2C<sub>mes</sub>); 130,8; 129,9 (2C<sub>mes</sub>); 124,3 (C<sub>im</sub>); 121,4 (C<sub>m</sub>); 62,0; 35,6 (2C); 24,0 (2C); 21,2; 17,3 (2C<sub>mes</sub>)

<sup>19</sup>F (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>): -151,98 / -152,0 (s)

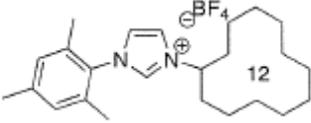
<sup>11</sup>B (138 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1,033 (s, BF<sub>4</sub>)

Tf (temperatura de fusión): 96 C

HRMS (espectroscopia de masas de alta resolución) [M +]:

Calculado: 255,18612 Encontrado 255,1861.

A2. Tetrafluoroborato de 5-ciclododecil-2-mesitil-imidazolio

	Fórmula en bruto: C <sub>24</sub> H <sub>37</sub> BF <sub>4</sub> N <sub>2</sub>
	M = 440,37 g/mol
	Rendimiento: 62%

La utilización del procedimiento general para la preparación de imidazolio asimétrico con 7,6 ml (40 mmoles) de ciclododecilamina y 5,6 ml de mesitilamina (40 mmoles) conduce a 10,90 g (24,8 mmoles, 62%) de imidazolio asimétrico en forma de un sólido blanco.

Selectividad de la reacción:

1 parte	30 partes	1 parte

$^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 8,86 (t,  $J = 1,8$  Hz,  $1\text{H}_{\text{im}}$ ); 7,73 (t,  $J = 1,8$  Hz,  $1\text{H}_{\text{im}}$ ); 7,27 (t,  $J = 1,8$  Hz,  $1\text{H}_{\text{im}}$ ); 6,96 (s,  $2\text{H}_{\text{ar}}$ ); 4,74 (m, 1H); 2,31 (s,  $3\text{H}_{\text{mes}}$ ); 2,11 (m, 2H); 2,00 (s,  $6\text{H}_{\text{mes}}$ ); 1,83 (m, 2H); 1,40 (m, 18H)

5  $^{13}\text{C}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 141,1; 135,9; 134,4 ( $2\text{C}_{\text{mes}}$ ); 130,9; 129,8 ( $2\text{C}_{\text{mes}}$ ); 124,2 ( $\text{C}_{\text{im}}$ ); 121,9 ( $\text{C}_{\text{im}}$ ); 59,4; 30,2 ( $2\text{C}$ ); 23,7; 23,4 ( $2\text{C}$ ); 23,35 ( $2\text{C}$ ); 23,3 ( $2\text{C}$ ); 21,4 ( $2\text{C}$ ); 21,2; 17,2 ( $2\text{C}_{\text{mes}}$ )

$^{19}\text{F}$  (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 451,4 / -151,6 (s)

$^{11}\text{B}$  (138 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 1,033 (s,  $\text{BF}_4$ )

Tf: 177 C

10 HRMS [ $\text{M}^+$ ]: Calculado: 353,29567 Encontrado: 353,2956

B. Síntesis de complejos de rutenio que llevan un ligando 1-aryl-3-cicloalquil-imidazolín-2-ilideno

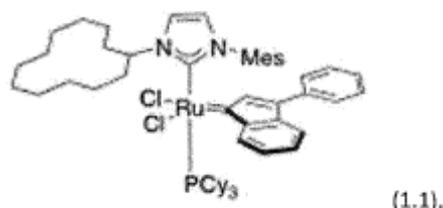
En general, se pesa sal de imidazolín (1,2 a 1,3 eq.) en un matraz Schlenk en la guantera. Después se añade tolueno (por ejemplo, aproximadamente 7 ml) seguido de terc-amilato de potasio (1,2 a 1,3 eq ; por ejemplo aproximadamente 0,70 ml). La mezcla se deja en agitación a continuación durante 30 minutos. A continuación se añade el complejo de rutenio precursor M1 Umicore (marca registrada) (1 eq ; por ejemplo alrededor de 0,923 g). El matraz Schlenk se cierra entonces, luego se coloca a  $80^\circ\text{C}$  fuera de la guantera. Después de 3 h de reacción, el medio de reacción se concentra a vacío, después se purifica en columna sobre gel de sílice para aislar los complejos de rutenio objetivos.

15 B.1. Síntesis de un complejo de rutenio (que lleva un ligando) a partir de una sal de 1-mesitil-3-ciclododecil-imidazolín de  $\text{BF}_4^-$ .

Una desprotonación de la sal de imidazolín 1-mesitil-3-ciclododecilo de  $\text{BF}_4^-$  de fórmula 9S (1,227 g, 2,79mmoles; 1,28 eq.) de terc-amilato de potasio (1,65 ml; 2,80 mmoles; 1,1 eq), bajo atmósfera inerte a temperatura ambiente (t.a.) y en presencia de tolueno (14 ml), permite generar el diaminocarbeno N-heterocíclico libre.

Después de treinta minutos (30 min) de reacción, el precursor complejo de rutenio (2,02 g; 2,17 mmoles; 1 eq.) M1 Umicore (marca registrada) de fórmula 2P se introduce en la mezcla de reacción. A continuación, la mezcla de reacción se calienta a  $80^\circ\text{C}$  durante dos horas. Por último, la purificación sobre gel de sílice permite la separación de varias impurezas del complejo de rutenio formado de este modo.

Se obtiene mayoritariamente (1,352 g; 1,36 mmoles; 62%) del complejo de rutenio alquilideno de la fórmula 1.1:



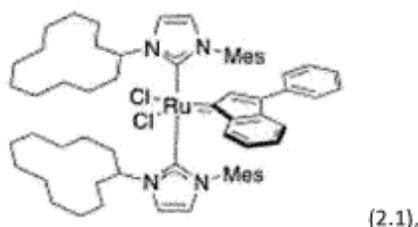
30 en la que,  $\text{PCy}_3$  representa triciclohexilfosfina, Mes representa un grupo mesitilo.

RMN:

$^1\text{H}$  (400M Hz,  $\text{CDCl}_3$ ): 8,36 (d,  $J = 7,5$  Hz), 7,72 (m,  $2\text{Har}$ ); 7,50 (m,  $1\text{Har}$ ); 7,40 (m,  $2\text{Har}$ ); 7,23 (m,  $3\text{Har}$ ); 7,15 (m,  $2\text{Har}$ ); 7,06 (m,  $1\text{Har}$ ); 6,7 (d,  $J = 2$  Hz, 1H); 6,44 (s, 1H); 6,01 (s, 1H); 5,88 (m,  $1\text{H}_{\text{C}_{12}}$ ); 2,50-1,12 (m, 64H).

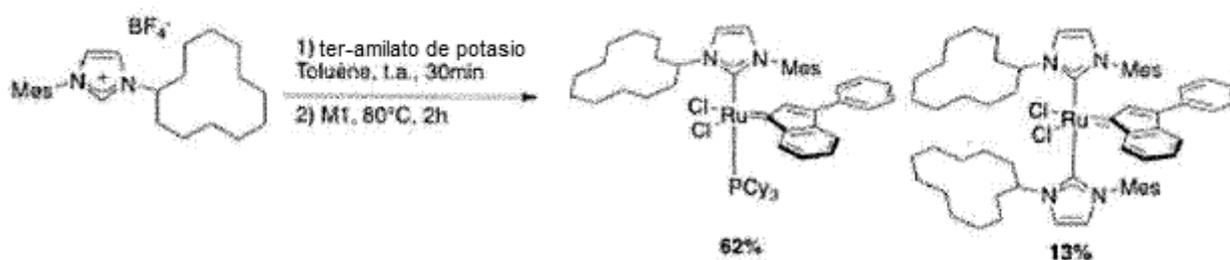
$^{31}\text{P}$  (162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 29,06.

Sin embargo, se obtiene también minortariamente (13%) del complejo de rutenio alquilideno de la fórmula 2.1:



en la que, Mes representa el grupo mesitilo.

El esquema de reacción se representa a continuación:



5

Esquema de reacción II: Síntesis de complejos de rutenio alquilideno de fórmula 1.1 (62%) y de fórmula 2.1 (13%).

En este esquema de reacción, PCy3 representa la triciclohexilfosfina, Mes representa el grupo mesitilo.

El esquema demuestra que el producto mayoritariamente obtenido, con un rendimiento del 62% es el complejo de rutenio alquilideno de fórmula 1.1, y el producto obtenido en menor cantidad, con un rendimiento del 13% es el complejo de rutenio alquilideno de fórmula 2.1.

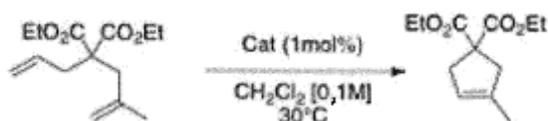
10

El complejo de rutenio alquilideno de fórmula 1.1 se ha aislado para ser sometido a diversos estudios.

Así, la figura 1 muestra la estabilidad del complejo de rutenio alquilideno de fórmula 1.1 en tolueno a 60°C.

La figura 2 muestra la actividad catalítica del complejo de fórmula 1.1 a 1 mol% en la reacción de metátesis ciclante (RCM) del 2-aliil-2-(2-metilalil)malonato de dietilo a 30°C, en diclorometano (DCM, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). El esquema de reacción de esta RCM se representa a continuación:

15



Esquema de reacción III: RCM de 2-aliil-2-(2-metilalil)malonato de dietilo a 30°C.

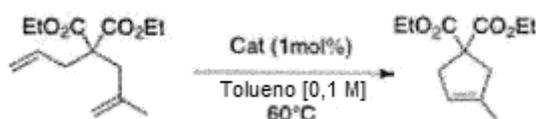
La figura 2 muestra asimismo la actividad catalítica de un catalizador disponible en el mercado bajo el nombre RF1 catMETium (marca registrada) de Evonik Degussa GmbH. Se trata de un catalizador que lleva un ligando simétrico de tipo 1,3-bis-(2,4,6-mesitilo)imidazol (también conocido como: 1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)imidazol). Concretamente se trata del catalizador dicloruro de 1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)imidazol-2-ilideno(triciclohexilfosfina)(3-fenilinden-1-ilideno)rutenio.

20

La actividad catalítica del complejo según la invención es mayor que la del catalizador disponible en el mercado.

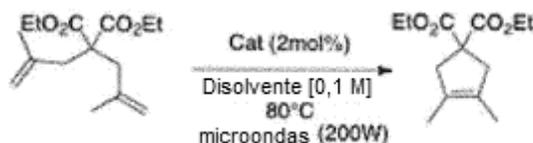
La figura 3 muestra la actividad catalítica del complejo de fórmula 1.1 a 1 mol% en reacción de metátesis ciclante (RCM) del 2-aliil-2-(2-metilalil)malonato de dietilo a 60°C en tolueno (TOL). El esquema de reacción de esta RCM se representa a continuación:

25



Esquema de reacción IV: RCM del 2-ailil-2-(2-metilalil)malonato de dietilo a 60°C.

La figura 4 muestra la actividad catalítica del complejo de fórmula 1.1 a 2 mol% en la reacción de metátesis ciclante del 2,2-bis(2-metilalil)malonato de dietilo a 80°C en microondas a 200W en tolueno (TOL) y en hexafluorobenceno (C<sub>6</sub>F<sub>6</sub>). El esquema de reacción para este RCM se muestra a continuación:



5

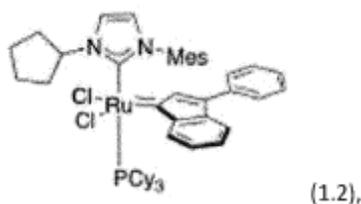
Esquema de reacción V: RCM del 2,2-bis(2-metilalil)malonato de dietilo a 80°C.

B.2 Síntesis de un complejo de rutenio (que lleva un ligando) a partir de una sal de imidazolio 1-mesitil-3-ciclopentil de BF<sub>4</sub><sup>-</sup>.

Una desprotonación de la sal de imidazolio 1-mesitil-3-ciclopentil de BF<sub>4</sub><sup>-</sup> de fórmula 7S (0,487 g; 1,42 mmoles; 1, 3 eq) con terc-amilato de potasio (0,82 ml; 1,39 mmoles; 1,25 eq), en atmósfera inerte, a temperatura ambiente (t.a.) y, en presencia de tolueno, permite generar el diaminocarbeno N-heterocíclico libre.

Después de treinta minutos de reacción, el complejo de rutenio precursor (1,03 g; 1,11 mmoles; 1 eq.) M1 Umicore (marca registrada) de fórmula 2P se introduce en la mezcla de reacción. A continuación, el mezcla de reacción se calienta a 80°C durante dos horas. Por último, una purificación sobre gel de sílice permite separar las diversas impurezas del complejo de rutenio así formadas.

Se obtiene mayoritariamente (0,435 g; 0,48 mmoles; 43%) del complejo de rutenio alquilideno de fórmula 1.2:



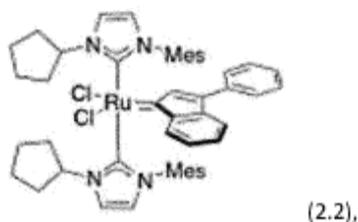
en la que, PCy3 representa la triciclohexilfosfina y Mes representa un grupo mesitilo. RMN:

<sup>1</sup>H (400M Hz, CDCl<sub>3</sub>): 8,35 (d, *J* = 7 Hz, 1H); 7,73 (m, 2H); 7,50 (m, 1H); 7,40 (m, 2H); 7,22 (m, 2H); 7,15 (m, 2H); 7,07 (m, 1H); 6,76 (d, *J* = 2 Hz, 1H); 6,44 (s, 1H); 6,03 (m, 2H); 2,27 (m, 2H); 2,35 (m, 3H); 2,03 (m, 4H); 1,89 (m, 9H); 1,77-1,11 (m, 33H).

<sup>13</sup>C (100MHz, CDCl<sub>3</sub>): 290,8; 186,2; 143,5; 140,2; 137,5; 137,4; 136,4; 136,3; 136,25; 136,0; 134,7; 128,9; 128,3; 128,0; 127,5; 127,2; 127,0; 126,5; 126,0; 125,95; 124,2; 119,9; 115,1; 59,0; 30,1; 26,7; 26,4; 22,8; 22,4; 21,0; 20,6; 20,5; 18,5; 18,4.

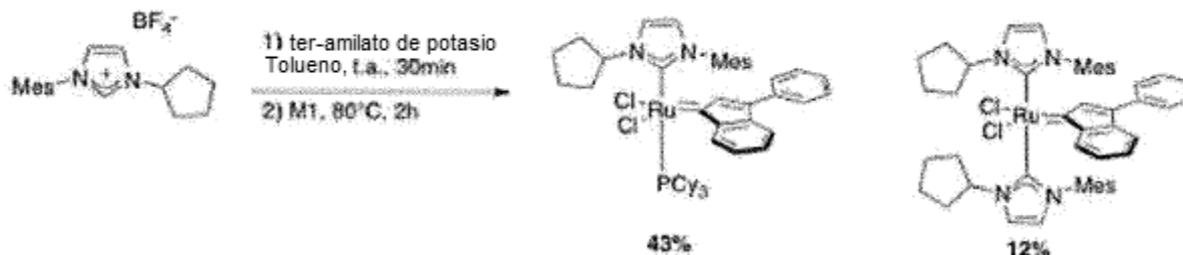
<sup>31</sup>P (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 29,69

Sin embargo, también se obtiene minoritariamente (12%) el complejo de rutenio alquilideno de fórmula 2.2:



en la que, Mes representa el grupo mesitilo.

El esquema de reacción se representa a continuación:



Esquema de reacción VI: Síntesis de complejos de rutenio alquilideno de fórmula 1.2 (43%) y de fórmula 2.2 (12%)

En este esquema de reacción, PCy3 representa triciclohexilfosfina y Mes representa un grupo mesitilo.

- 5 El esquema demuestra que el producto mayoritariamente obtenido, con un rendimiento del 43% es el complejo de rutenio alquilideno de fórmula 1.2, y el producto minoritariamente obtenido, con un rendimiento del 12% es el complejo de rutenio alquilideno de fórmula 2.2.

El complejo de rutenio alquilideno de fórmula 1.2 se ha aislado para ser sometido a diversos estudios.

- 10 Por consiguiente, la figura 5 muestra la actividad catalítica del complejo de fórmula 1.2 a 0,2 M en la reacción de metátesis ciclante del 2,2-bis(2-metilalil)malonato de dietilo a 80°C, en microondas a 200W en tolueno (TOL) y en hexafluorobenceno (C<sub>6</sub>F<sub>6</sub>) según el esquema de reacción V.

C. Síntesis de complejos de rutenio que llevan dos ligandos 1-aril-3-cicloalquil-imidazolin-2-ilideno

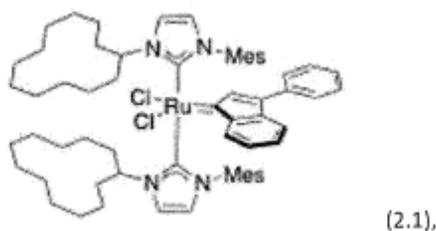
- 15 En general, se pesa sal de imidazolio (aproximadamente 3 mmoles; alrededor de 3 eq.) en un matraz Schlenk en una guantera. Después, se añade tolueno (por ejemplo, aproximadamente 0,6 ml) seguido de hexametildisilazano de potasio (0,5 M, 3 mmoles, 3 eq; por ejemplo, aproximadamente 6 ml). La mezcla se agita a continuación durante 30 minutos. A continuación se añade el complejo de rutenio precursor M1 Umicore (marca registrada) (1 eq; 1 mmol; por ejemplo, 0,92 g). El matraz Schlenk se cierra a continuación, después se coloca a 40°C fuera de la guantera. Después de 2 h de reacción, el medio de reacción se concentra a vacío y se purifica por columna sobre gel de sílice para aislar los complejos de rutenio objetivos.

- 20 C.1. Síntesis de un complejo de rutenio (que lleva 2 ligandos) a partir de una sal de imidazolio 1- mesitil-3-ciclododecilo de BF<sub>4</sub><sup>-</sup>.

Una desprotonación de la sal de 1-mesitil-3-ciclododecil-imidazolio de BF<sub>4</sub><sup>-</sup> de fórmula 9S (2,2 eq.) por hexametildisilazano de potasio (KHMDS, 1,1 eq.), en atmósfera inerte, a temperatura ambiente (t.a) y en presencia de tolueno, permite generar el diaminocarbeno N-heterocíclico libre.

- 25 Después de treinta minutos de reacción, el complejo de rutenio precursor (1 eq.) M1 Umicore (marca registrada) de fórmula 2P se introduce en la mezcla de reacción. A continuación, la mezcla de reacción se calienta a 80°C durante dos horas. Por último, una purificación sobre gel de sílice permite separar diversas impurezas del complejo de rutenio formado de este modo.

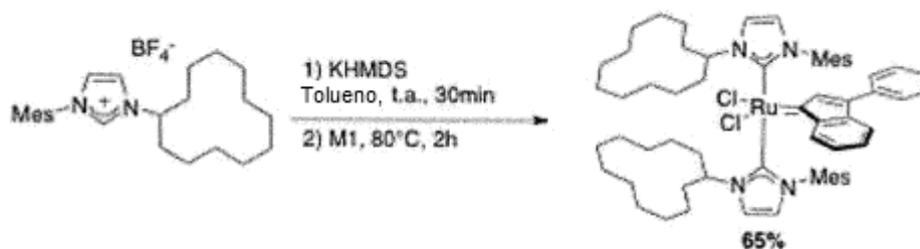
Se obtiene el complejo de rutenio alquilideno de fórmula 2.1 (con un rendimiento del 65%):



30

en la que Mes representa el grupo mesitilo.

El esquema de reacción se representa a continuación:



Esquema de reacción VII: Síntesis de complejos de rutenio alquilideno de fórmula 2.1 (65%).

En este esquema de reacción, Mes representa un grupo mesitilo.

- 5 El esquema demuestra que el producto obtenido, con un rendimiento del 65% es el complejo de rutenio alquilideno de fórmula 2.1.

El complejo de rutenio alquilideno de fórmula 2.1 se ha aislado para ser sometido a diversos estudios.

Por consiguiente, la figura 6 muestra la estabilidad del complejo de rutenio alquilideno de fórmula 2.1 en tolueno a 60°C.

- 10 La figura 7 muestra la actividad catalítica del complejo de fórmula 2.1 a 1 mol% en la reacción de metátesis ciclante del 2-alil-2-(2-metilalil)malonato de dietilo en 60°C, bajo microondas a 200W, en tolueno, según el esquema de reacción IV.

La actividad también se ha medido para esta misma RCM, pero a una temperatura de 100°C, y con distintos disolventes. La figura 8 muestra esta reacción a 100°C en tolueno (TOL) y en heptano (HEP). La actividad catalítica en estas condiciones es mayor cuando el disolvente es heptano.

- 15 en estas condiciones es mayor cuando el disolvente es heptano.

Además, se ha medido la actividad para esta misma RCM, pero a una temperatura de 120°C, y con distintos disolventes. La figura 9 muestra esta reacción a 120°C en octano (OCT) 20 y en carbonato de dietilo (DEC).

La actividad del complejo de rutenio de fórmula 2.1 también se ha analizado para la reacción de metátesis ciclante del 2,2-bis(2-metilalil)malonato de dietilo representado en el esquema de reacción V, pero con una temperatura de 130°C y por operaciones de adición sucesivas de 0,5 mol% de catalizador (complejo de fórmula 2.1) para llegar a una cantidad final de 2 mol%. El resultado se representa en la figura 10. En estas condiciones, se alcanza una conversión de aproximadamente 70%.

- 20 una cantidad final de 2 mol%. El resultado se representa en la figura 10. En estas condiciones, se alcanza una conversión de aproximadamente 70%.

Por otra parte el rendimiento se ha podido aumentar en otras condiciones experimentales. Una desprotonación de la sal de imidazolio 1-mesitil-3-ciclododecilo de  $\text{BF}_4^-$  de fórmula 9S (1,76 g; 4,0 mmoles; 2,76 eq.) con hexametildisilazano de potasio (KHMDS) (8 ml; 0,5 M, 4,0 mmoles; 2,76 eq), en atmósfera inerte, a temperatura ambiente (t.a.), y en presencia de tolueno anhidro (3,5 ml), para generar el diaminocarbeno N-heterocíclico libre.

- 25 una atmósfera inerte, a temperatura ambiente (t.a.), y en presencia de tolueno anhidro (3,5 ml), para generar el diaminocarbeno N-heterocíclico libre.

Después de treinta minutos de reacción, el complejo de rutenio precursor (1,34 g; 1,45 mmoles; 1 eq.) M1 Umicore (marca registrada) de fórmula 2P se introduce en la mezcla de reacción. A continuación la mezcla de reacción se calienta a 40°C durante tres horas. Por último, una purificación sobre gel de sílice permite separar diversas impurezas del complejo de rutenio formado de este modo. Se ha podido aislar 1,315 g (1,23 mmoles; 85%) del complejo de fórmula 2.1.

- 30 una purificación sobre gel de sílice permite separar diversas impurezas del complejo de rutenio formado de este modo. Se ha podido aislar 1,315 g (1,23 mmoles; 85%) del complejo de fórmula 2.1.

RMN:

$^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 8,11 (d,  $J = 7,5$  Hz, 1H); 7,71 (m, 2H); 7,52 (m, 1H); 7,40 (m, 2H); 7,19 (d,  $J = 1,7$  Hz, 2H); 7,12 (m, 1H); 7,01 (m, 1H); 6,90 (m, 2H); 6,60 (d,  $J = 1,7$  Hz, 2H); 6,22 (m, 4H); 5,83 (bs, 2H); 2,43 (m, 4H); 2,20 (m, 4H); 1,91 (m, 4H); 1,76 (m, 10H); 1,61-1,43 (m, 40H).

- 35 (m, 4H); 1,91 (m, 4H); 1,76 (m, 10H); 1,61-1,43 (m, 40H).

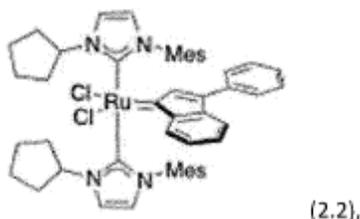
$^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 140,2; 137,4; 136,4; 136,3; 136,0; 128,9; 128,3; 128,0; 127,6; 127,3; 127,0; 126,5; 126,0; 124,2; 119,8; 115,1; 59,0; 30,1; 26,7; 26,4; 22,8; 22,4; 21,0; 20,6; 18,5; 18,4.

C.2. Síntesis de un complejo de rutenio (que tiene dos ligandos) a partir de una sal de imidazolio 1-mesitil-3-ciclopentil de  $\text{BF}_4^-$ .

- 40 La desprotonación de la sal de imidazolio 1-mesitil-3-ciclopentil de  $\text{BF}_4^-$  de fórmula 7S (1,423 g; 4,16 mmoles; 2,95 eq.) por hexametildisilazano de potasio (8,2 ml; 0,5 M; 4,1 mmoles; 2,95 eq), bajo atmósfera inerte, a temperatura ambiente y en presencia de tolueno anhidro (3,5 ml), permite generar el diaminocarbeno N-heterocíclico libre.

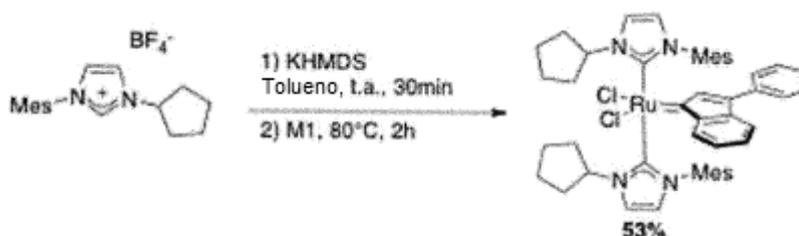
Después de treinta minutos de reacción, el complejo de rutenio precursor (1 eq.) M1 Umicore (marca registrada) de fórmula 2P se introduce en la mezcla de reacción. A continuación, la mezcla de reacción se calienta a 80°C durante dos horas (o a 40°C durante tres horas). Por último, una purificación sobre gel de sílice permite separar diversas impurezas del complejo de rutenio formado de este modo.

- 5 Se obtiene (658 mg, 0,75 mmoles; 53%) del complejo de rutenio alquilideno de fórmula 2.2:



en la que Mes representa un grupo mesitilo, e Ind representa el grupo 3-fenil-indenilideno.

El esquema de reacción se representa a continuación:



- 10 Esquema de reacción VIII: Síntesis de complejos de rutenio alquilideno de fórmula 2.1 (65%).

En este esquema de reacción, Mes representa el grupo mesitilo.

El esquema demuestra que el producto obtenido, con un rendimiento del 53% es el complejo de rutenio alquilideno de fórmula 2.2.

RMN:

- 15  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 8,11 (m, 1H); 7,85 (m, 1H); 7,72 (d,  $J = 7,5$  Hz, 2H); 7,45 (m, 3H), 7,20 (m, 4H), 7,06 (m, 2H); 6,88 (m, 2H); 6,66 (m, 2H); 6,51 (m, 2H); 6,26 (bs, 2H); 5,85 (bs, 1H); 2,69 (bs, 4H), 2,58 (bs, 2H); 2,42 (s, 3H); 2,05 (m, 8H), 1,77 (s, 9H); 1,56 (s, 6H) 1,51 (m, 2H).

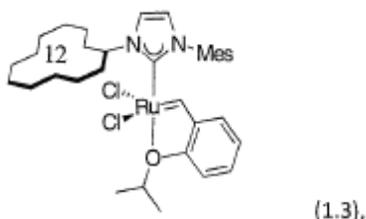
- 20 Se ha aislado el complejo de rutenio alquilideno de la fórmula 2.2 para ser sometido a un estudio de actividad. Por consiguiente, la figura 11 muestra la actividad catalítica del complejo de fórmula 2.2 a 2 mol% en la reacción de metátesis ciclante del 2,2-bis(2-metilalil)malonato de dietilo en 80°C en microondas a 200W en tolueno (TOL) y en hexafluorobenceno ( $\text{C}_6\text{F}_6$ ), según el esquema de reacción V.

D. Síntesis de complejos de rutenio de tipo quelantes que llevan un ligando 1-aril-3-cicloalquil-imidazolin-2-ilideno

D.1. Síntesis de un complejo de rutenio alquilideno de tipo quelante a partir del complejo de rutenio de fórmula 1.1 y un estirenil éter de fórmula 2H.

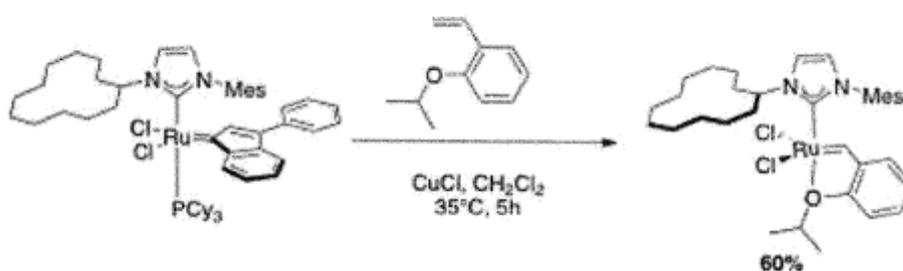
- 25 El complejo de rutenio de fórmula 1.1 (0,297 g; 0,300 mmoles; 1 eq.) (también denominado [(5-ciclododecil-2-mesitil)imidazo-1-iliden]diicloro(3-fenil-1H-inden-1-ilideno)(triciclohexilfosfina)rutenio) se ha hecho reaccionar con el estirenil éter de fórmula 2H, a saber el isopropoxifenil-2-propenilo. La reacción se realiza en presencia de diclorometano (DCM; 3 ml) y cloruro de cobre I ( $\text{CuCl}$ ; 35,2 mg; 0,35 mmoles; 1,2 eq.), a 35°C durante un período de 5 a 6 horas. Después de la purificación en columna sobre gel de sílice, se ha podido aislar el complejo objetivo de fórmula 30 1.3 con un rendimiento del 60% (120 mg; 0,178 mmoles).

Se obtiene así el complejo de rutenio alquilideno de la fórmula 1.3:



en la que, Mes representa el grupo mesitilo. El número 12 en la fórmula 1.3 indica que cada grupo cicloalquilo es un grupo ciclododecilo.

5 El esquema de reacción se representa a continuación:



Esquema de reacción IX: síntesis de complejos de rutenio alquilideno de fórmula 1.3 (60%).

En este esquema de reacción, PCy<sub>3</sub> representa triciclohexilfosfina y Mes representa el grupo mesitilo.

El esquema demuestra que el producto obtenido, con un rendimiento del 60% es el complejo de rutenio alquilideno de fórmula 1.3.

Se ha aislado el complejo de rutenio alquilideno de fórmula 1.3.

RMN:

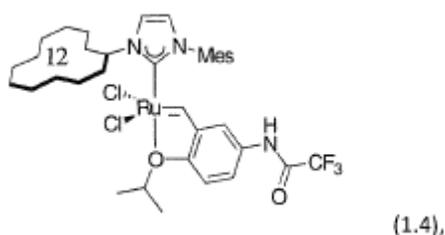
<sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 16,47 (s, 1H); 7,51 (m, 1H); 7,28 (d, J = 2 Hz); 7,10 (s, 2H); 7,00 (m, 1H); 6,93 (m, 2H); 6,85 (d, J = 2 Hz); 5,67 (sept, J = 5,8 Hz, 1H); 5,17 (sept, J = 7 Hz, 1H); 2,50 (s, 3H); 2,23 (m, 4H); 2,02 (s, 6H); 1,80 (d, J = 5,8 Hz, 6H); 1,75-1,45 (m, 14H)

<sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 171,3; 152,3; 144,8; 139,6; 137,7; 137,6; 129,3; 129,0; 124,4; 122,7; 122,4; 120,1; 113,1; 61,1; 30,6; 25,7; 23,2; 23,1; 22,2; 21,6; 18,2

D.2. Síntesis de un complejo de rutenio alquilideno de tipo quelante a partir del complejo de rutenio de fórmula 1.1 y un estirenil éter de fórmula 3H.

20 El complejo de rutenio de fórmula 1.1 (243 mg; 0,24 mmoles; 1 eq.) se ha hecho reaccionar con el estirenil éter (122 mg, 0,42 nmol; 1,75 eq) de fórmula 3H (es decir, el isopropoxifenil-2 propenil-4,4,4-trifluoroacetamida, por lo tanto con una función heteroalquilo, a saber, una función trifluoroacetamida). La reacción se realiza en presencia de diclorometano (DCM; 3 ml) y de cloruro de cobre I (CuCl, 38 mg; 0,38 mmoles; 1,6 eq) a la temperatura de 35°C durante un periodo de 5-6 horas.

25 Se obtiene el complejo de rutenio alquilideno de fórmula 1.4:



en la que Mes representa el grupo mesitilo. El número 12 en la fórmula 1.4 indica que cada grupo cicloalquilo es un grupo ciclododecilo.

El esquema de reacción es similar al esquema de reacción X, pero en el estirenil éter de fórmula 3H (y no el estirenil éter de fórmula 2H).

El complejo de fórmula 1.4 se obtuvo con un rendimiento del 76% (146 mg; 0,186 mmoles).

RMN:

5  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 16,34 (s, 1H); 7,89 (s, 1H); 7,54 (dd,  $J = 2,5$  Hz,  $J = 8,8$  Hz, 1H); 7,43 (d,  $J = 2,5$  Hz, 1H); 7,28 (d,  $J = 2,2$  Hz); 7,13 (s, 2H); 6,88 (m, 2H), 5,61 (sept,  $J = 3,3$  Hz, 1H); 5,12 (sept.,  $J = 6,2$  Hz, 1H); 2,55 (s, 3H); 2,23 (m, 4H), 2,01 (s, 6H); 1,78 (d,  $J = 6,2$  Hz, 6H); 1,69 (m, 4H); 1,46 (m, 14H).

$^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 286,5; 169,4; 154,8; 154,4; 150,1; 144,5; 140,0; 137,4; 137,2; 130,3; 129,2; 124,3; 120,0 (2C); 114,2; 113,1; 75,6; 60,9; 30,5; 25,4; 24,9; 23,0; 22,9; 22,0; 21,5; 21,2; 18,0

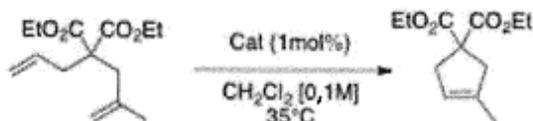
10  $^{19}\text{F}$  (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): -75,5

El complejo de fórmula 1.4 se ha sometido a diferentes estudios.

Así, la figura 12 muestra la estabilidad del complejo de rutenio alquilideno de fórmula 1.4 en tolueno a 60°C.

La figura 13 muestra la actividad catalítica del complejo de fórmula 1.4 a 1 mol% en la reacción de metátesis ciclante (RCM) del 2-alil-2-(2-metilalil)malonato de dietilo a 35°C, en diclorometano (DCM). El esquema de reacción de esta

15 RCM se representa a continuación:



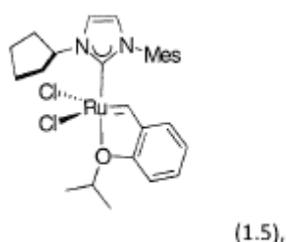
Esquema de reacción X: RCM del 2-alil-2-(2-metilalil)malonato de dietilo a 35°C.

D.3. Síntesis de un complejo de rutenio alquilideno de tipo quelante a partir del complejo de rutenio de fórmula 1.2 y un estirenil éter de fórmula 2H.

20 El complejo de rutenio de fórmula 1.2 (0,309 g; 0,344 mmoles; 1 eq.) (también denominado [(5-ciclopentil-2-mesitil) -imidazo-1-ilideno]dicloro(3-fenil-1H-inden-1-ilideno) (triciclohexilfosfina)rutenio) se ha hecho reaccionar con el estirenil éter de fórmula 2H (65 mg; 0,37 mmoles; 1,1 eq.). La reacción se realiza en presencia de diclorometano (DCM; 3,5 ml) y de cloruro de cobre I ( $\text{CuCl}$ ; 36,8 mg; 0,37 nmol; 1,1 eq.), a 35°C durante un período de 5 horas.

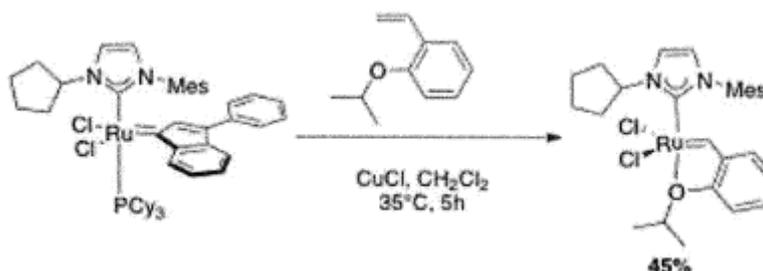
Después de la purificación por columna sobre gel de sílice se obtiene el complejo de rutenio alquilideno de fórmula

25 1.5 (89 mg; 0,158 mmoles; 45%):



en la que, Mes representa el grupo mesitilo.

El esquema de reacción se representa a continuación:



30 Esquema de reacción XI: síntesis de complejos de rutenio alquilideno de fórmula 1.5 (45%)

En este esquema de reacción, Cy3P representa la triciclohexilfosfina, Mes representa el grupo mesitilo, y Ph representa un grupo fenilo.

El esquema demuestra que el producto obtenido, con un rendimiento del 45% es el complejo de rutenio alquilideno de fórmula 1.5.

5 RMN:

$^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 16,42 (s, 1H); 7,50 (m, 1H); 7,27 (m, 1H); 7,10 (s, 2H); 7,01 (m, 1H); 6,95 (m, 2H); 6,88 (d, 1 = 2 Hz, 1H); 5,96 (q, 1 = 7,5 Hz, 1H), 5,18 (sept,  $J = 6,21$  Hz, 1H);

$^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 172,2; 152,7; 144,5; 139,6; 137,6; 137,4; 129,3; 129,0; 125,0; 122,7; 122,4; 118,5; 113,0; 75,1; 64,2; 34,4; 24,7; 22,0; 21,4; 18,2.

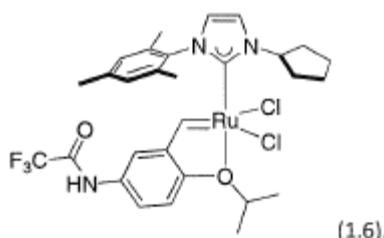
10 El complejo de rutenio alquilideno de fórmula 1.5 se ha aislado y sometido a diversos estudios.

Así, la figura 14 muestra la actividad catalítica del complejo de fórmula 1.5 a 1mmol% en la reacción de metátesis ciclante (RCM) del 2-alil-2-(2-metilalil)malonato de dietilo a 30°C, en diclorometano (DCM), según el esquema de reacción III; y la figura 15 muestra la actividad catalítica de complejo de fórmula 1.5 a 1 mol% en la reacción de metátesis ciclante (RCM) del 2-alil-2-(2-metilalil)malonato de dietilo a 60°C, en tolueno (TOL).

15 D.4. Síntesis de un complejo de rutenio alquilideno de tipo quelante a partir del complejo de rutenio de fórmula 1.2 y un estirenil éter de fórmula 3H.

El complejo de rutenio de fórmula 1.2 (0,309 g; 0,344 mmoles; 1 eq.) se ha hecho reaccionar con el estirenil éter de fórmula 3H (127 mg; 0,44 mmoles; 1,3 eq.). La reacción se realiza en presencia de diclorometano (DCM; 3,5 ml) y de cloruro de cobre I ( $\text{CuCl}$ ; 36,8 mg; 0,37 mmoles; 1,1 eq.), a 35°C durante un período de 6 horas.

20 Después de la purificación por columna sobre gel de sílice, se obtiene el complejo de rutenio alquilideno de fórmula 1.6 (99 mg; 0,144 mmoles; 42%):



RMN:

$^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 16,30 (s, H); 7,81 (s, 1H); 7,58 (dd,  $J = 2,2$  Hz,  $J = 9,5$  Hz, 1H); 7,40 (d,  $J = 2,2$  Hz); 7,27 (m, 1H); 6,94 (m, 2H); 5,90 (qui.,  $J = 8,0$  Hz, 1H.); 5,15 (sept,  $J = 6,2$  Hz, 1H); 2,69 (m, 2H); 2,55 (s, 3H); 1,95 (m, 12H); 1,78 (d,  $J = 6,2$  Hz).

E. Síntesis de un complejo de rutenio de tipo quelante catiónico que lleva dos ligandos 1-aril-3-cicloalquil-imidazolin-2-ilideno

30 Los solicitantes han sintetizado complejos de rutenio quelantes catiónicos partiendo de una desprotonación de sales de imidazolio 1-mesitil-3-cicloalquilo de  $\text{BF}_4^-$ .

Para ello, en un matraz Schlenk la sal de imidazolio (aproximadamente 3 eq.) se disuelve en tolueno anhidro (por ejemplo, 2 ml). A continuación el hexametildisilazano de potasio (aproximadamente 3 eq.) se añade al medio de reacción. La mezcla se deja en agitación durante 30 minutos a temperatura ambiente, a continuación se añade un complejo de rutenio precursor de tipo Hoveyda-Grubbs de 1ª generación (aproximadamente 1 eq.). La mezcla se coloca a aproximadamente 40°C durante 2 a 3 horas y después se purifica por columna sobre gel de sílice (por pentano y luego  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y luego acetona) para conducir a una solución que contiene el complejo objetivo. Esta solución se evapora y después se disuelve en acetato de etilo. El sólido resultante se filtra y se lava con acetato de etilo para dar el complejo quelante catiónico objetivo.

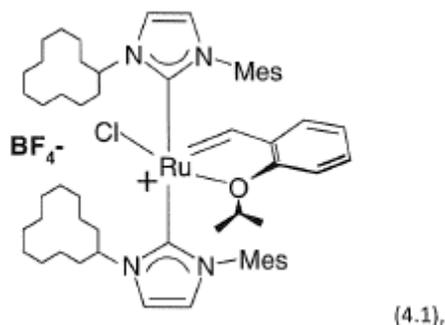
40 E.1. Síntesis de un primer complejo de rutenio quelante catiónico a partir de la sal de imidazolio 1-mesitil-3-ciclododecilo de  $\text{BF}_4^-$ .

Los solicitantes han sintetizado un complejo de rutenio quelante catiónico partiendo de la desprotonación de la sal de imidazolio 1-mesitil-3-ciclododecilo de  $\text{BF}_4^-$  de fórmula 9S (2,95 mmoles; 2,93 eq.) por hexametildisilazano de potasio (KHMDs, 2,93 eq.) en atmósfera inerte, a temperatura ambiente (30°C) y en presencia de tolueno, permite

generar el diaminocarbeno N-heterocíclico libre.

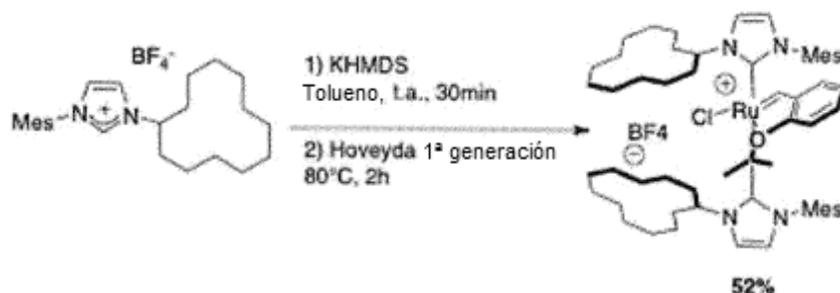
Después de treinta minutos de reacción, se añade el complejo de rutenio precursor (604 mg; 1 mmol; 1 eq.) de Sigma-Aldrich (marca registrada) denominado Hoveyda-Grubbs de 1ª generación (en inglés: "Hoveyda-Grubbs catalyst 1<sup>st</sup> generation") o dicloro(o-isopropoxifenilmetileno)(triciclohexilfosfina)rutenio(II) disponible en el mercado de Sigma-Aldrich Co.. La mezcla obtenida se deja reaccionar a una temperatura de 40°C (u 80°C) durante 2-3 horas.

Se obtiene complejo de rutenio alquilideno de fórmula 4.1 (564 mg, 0,52 nmol; 52%):



en la que, Mes representa el grupo mesitilo.

El esquema de reacción para la síntesis del complejo 4.1 se representa a continuación:



10

Esquema de reacción XII: síntesis de complejos de rutenio alquilideno de fórmula 4.1 (52%).

En este esquema de reacción, Mes representa un grupo mesitilo.

El esquema demuestra que el producto obtenido es el complejo de rutenio alquilideno de fórmula 4.1, con un rendimiento del 52%.

15 RMN:

<sup>1</sup>H (400 MHz, acetona D<sub>6</sub>): 17,12 (s, 1H) ; 7,83 (d, J = 1,8 Hz, 2H); 7,52 (m, 1H); 7,12 (m, 3H), 6,89 (m, 3H), 6,17 (dd, J = 1,5 Hz, J = 7,4 Hz, 1H); 5,99 (s, 2H); 5,62 (m, 2H), 5,16 (sept., 6,2 Hz, 1H); 2,70 (m, 3H), 2,65 (m, 4H); 2,20 (s, 6H); 2,10 (m, 4H), 1,92 (s, 6H); 1,80-1,40 (m, 39H).

<sup>13</sup>C (100 MHz, acetona D<sub>6</sub>): 287,1; 183,4; 158,6; 139,8; 139,6; 136,8; 136,5; 135,2; 131,5; 130,0 ; 129,6; 126,1; 123,6; 122,8; 122,3; 112,3; 76,9; 61,4; 27,3; 27,1; 27,0; 23,2; 23,1; 23,0; 22,9; 22,5; 22,2; 21,0; 20,5; 18,3; 16,9.

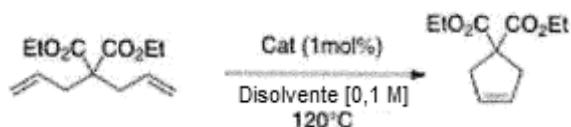
<sup>19</sup>F (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>): -151,98 / 152,0 (s).

El Anexo 1 presenta los resultados cristalográficos del complejo de rutenio quelante catiónico de fórmula 4.1 utilizando el programa informático cristalográfico CrysAlisPro CCD, Oxford Diffraction Ltd. Versión 1.171.35.11.

El complejo de rutenio alquilideno de fórmula 4.1 se ha aislado y sometido a diversos estudios.

25 Así, la figura 16 muestra la estabilidad térmica del complejo de rutenio de fórmula 4.1, a 60°C en tolueno (TOL) y a 80°C en dicloroetano (DCE).

La figura 17 muestra la actividad catalítica del complejo de fórmula 4.1 a 1 mol% en la reacción de metátesis ciclante (RCM) del 2,2-dialilmalonato de dietilo a 120°C, en xileno (XYL) y en carbonato de dietilo (DEC), según el esquema de reacción siguiente:



Esquema de reacción XIII: RCM del 2,2-dialilmalonato de dietilo a 120 C.

En particular, se puede observar una buena actividad catalítica del complejo de fórmula 4.1.

5 E.2. Síntesis de un complejo de rutenio quelante catiónico partiendo de la sal de imidazolio 1-mesitil-3-ciclooctilo de  $\text{BF}_4^-$ .

Las condiciones experimentales del punto E.1. anteriormente se han repetido utilizando la sal de fórmula 16S (o tetrafluoroborato de 5-ciclooctil-2-mesitil)imidazolio) (289 mg, 0,75 nmoles; 2,77 eq) y el complejo de rutenio precursor de tipo Hoveyda-Grubbs de 1ª generación (163,1 mg; 0,27 nmoles; 1 eq.). Se obtiene así un complejo de fórmula 4.2 (85,6 mg; 0,09 mmoles; 33%):



10

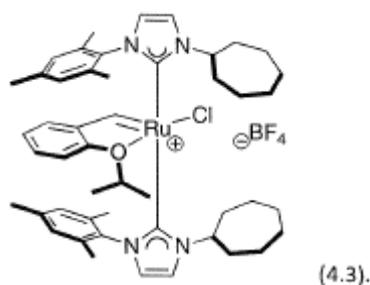
RMN:

$^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 17,06 (s, 1H); 7,44 (m, 1H); 7,35 (d,  $J = 1,8$  Hz, 2H); 7,08 (d,  $J = 8,4$  Hz, 1H); 6,85 (s, 2H); 6,67 (d,  $J = 1,8$  Hz, 2H); 6,60 (t,  $J = 7,3$  Hz, 1H); 5,94 (s, 2H); 5,85 (dd,  $J = 1,5$  Hz, 7,7 Hz, 1H); 5,46 (m, 2H); 5,13 (sept,  $J = 6,0$  Hz, 1H); 2,44 (m, 8H); 2,19 (s, 6H); 2,12 (m, 2H); 1,91 (s, 6H); 1,76 (m, 18H); 1,32 (d,  $J = 6,0$  Hz); 1,05 (s, 6H).

15 E.3. Síntesis de un complejo de rutenio quelante catiónico partiendo de la sal de imidazolio 1-mesitil-3-cicloheptilo de  $\text{BF}_4^-$ .

Las condiciones experimentales del punto E.1. anteriormente se han repetido utilizando la sal de fórmula 17S (o tetrafluoroborato de 5-cicloheptil-2-mesitil)imidazolio) (221 mg; 0,60 mmoles; 3,0 eq) y el complejo de rutenio precursor de tipo Hoveyda-Grubbs de 1ª generación (120,0 mg; 0,2 mmoles; 1 eq.). Se obtiene así un complejo de fórmula 4.3 (75,3 mg, 0,09 mmoles; 40%):

20



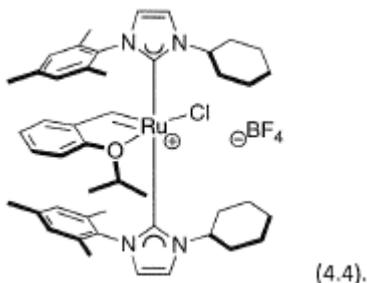
RMN:

25  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 17,06 (s, 1H); 7,43 (m, 1H); 7,36 (d,  $J = 1,8$  Hz, 2H); 7,05 (d,  $J = 8,4$  Hz, 1H); 6,86 (s, 2H); 6,68 (d,  $J = 1,8$  Hz, 2H); 6,60 (t,  $J = 7,3$  Hz, 1H); 5,93 (s, 2H); 5,83 (dd,  $J = 1,5$  Hz,  $J = 7,7$  Hz, 1H); 5,53 (q,  $J = 7,0$  Hz, 2H); 5,11 (sept,  $J = 6,2$  Hz, 1H); 2,61 (m, 4H); 2,30 (m, 2H); 2,20 (s, 6H); 2,09 (m, 4H); 1,90 (s, 6H); 1,84 (m, 12H); 1,34 (d,  $J = 6,2$  Hz, 6H); 1,06 (s, 6H).

E.4 Síntesis de un complejo de rutenio quelante catiónico a partir de la sal de imidazolio 1-mesitil-3-ciclohexilo de  $\text{BF}_4^-$ .

30 Las condiciones experimentales del punto E.1. anteriormente se han repetido utilizando la sal de fórmula 8S (o tetrafluoroborato de 5-ciclohexil-2-mesitil)imidazolio) (215,5 mg; 0,606 mmoles; 3,0 eq) y el complejo de rutenio precursor de tipo Hoveyda-Grubbs de 1ª generación (122,2 mg; 0,203 mmoles; 1 eq.). Se obtiene así un complejo de

fórmula 4.4 (55,8 15 mg; 0,06 mmoles; 30%):

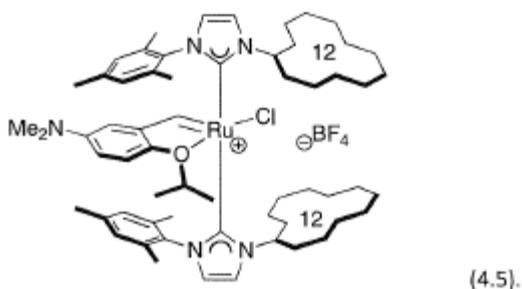


RMN:

- $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 17,16 (s, 1H); 7,41 (m, 1H); 7,37 (d,  $J = 1,8$  Hz, 2H); 7,00 (d,  $J = 8,4$  Hz, 1H); 6,87 (s, 2H); 6,65 (d,  $J = 1,8$  Hz, 2H); 6,56 (t,  $J = 7,7$  Hz, 1H); 5,95 (s, 2H); 5,77 (dd,  $J = 1,5$  Hz,  $J = 7,7$  Hz, 1H); 5,18 (m, 2H); 5,06 (sept.,  $J = 6,2$  Hz, 1H); 2,55 (m, 4H), 2,20 (s, 6H); 2,04 (m, 6H); 1,90 (s, 6H); 1,74 (m, 4H), 1,64 (m, 4H); 1,48 (m, 2H); 1,33 (d,  $J = 6,2$  Hz, 6H); 1,02 (s, 6H).

E.5 Síntesis de un segundo complejo de rutenio quelante catiónico a partir de la sal de imidazolio 1-mesitil-3-ciclododecilo de  $\text{BF}_4^-$ .

- 10 Las condiciones experimentales del punto E.1 anteriormente se han repetido utilizando el complejo de la sal de imidazolio de fórmula 9S (361,8 mg; 0,82 mmoles; 3,5 eq.) y un complejo de rutenio precursor, es decir, el dicloro(4-iso-propoxi-*N,N*-dimetil-3-metileno)(triciclohexilfosfina)rutenio (147,1 mg, 0,23 mmoles; 1 eq.). Se obtiene así un complejo de fórmula 4.5 (79,7 mg; 0,07 mmoles; 35%):



15 RMN:

- $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 17,01 (s, 1H); 7,26 (s, 2H); 6,87 (s, 2H); 6,82 (s, 2H); 6,62 (d,  $J = 1,4$  Hz, 2H); 6,01 (s, 2H); 5,50 (m, 2H); 5,28 (s, 1H); 5,29 (s, 2H); 4,97 (sept.,  $J = 6,2$  Hz, 1H.); 2,90 (s, 6H); 2,40 (m, 4H); 2,16 (s, 6H); 2,11 (m, 3H); 1,88 (s, 6H); 1,71 (m, 5H); 1,46 (m, 32H); 1,23 (d,  $J = 6,2$  Hz); 1,04 (s, 6H).

- 20 Los solicitantes han sintetizado sales de imidazolio asimétricos que llevan grupos R1 y R2 asimétricos tales como los descritos anteriormente y los han combinado con complejos de rutenio precursores, con objeto de proporcionar complejos metálicos muy reactivos, selectivos y estables. Al ser estable el ligando carbene imidazolin-2-ilideno, esto evita reacción parásita de dimerización de la especie carbénica sobre sí misma como se describe en los *NHC in Synthesis*, Nolan S. P. Ed., 2006, Wiley-VCH. Por lo tanto, se observan buenos rendimientos en la síntesis de los complejos organometálicos objetivos.

- 25 Por consiguiente, la presente invención ofrece una vía inédita para sintetizar nuevos complejos metálicos a partir de sales de diaminocarbenos de tipo 1-aril-3-cicloalquil-imidazolin-2-ilideno.

Los ejemplos de realización demuestran además la estabilidad y la reactividad de los complejos de la invención.

Anexo 1: Resultados cristalográficos del complejo de rutenio quelante catiónico de fórmula 4.1, utilizando el material cristalográfico CrysAlisPro CCD, Oxford Diffraction Ltd. Versión 1.171.35.11.

- |                             |   |
|-----------------------------|---|
| 30 Código de identificación | <i>mr129</i>  |
| Fórmula empírica            | $\text{C}_{63} \text{H}_{96} \text{B} \text{Cl}_3 \text{F}_4 \text{N}_4 \text{O}_2 \text{Ru}$ |
| Peso de la fórmula          | 1235,67   |
| Temperatura                 | 140(2)K   |

## ES 2 627 216 T3

<i>Longitud de onda</i>	0,71069 Å
<i>Sistema cristalino, grupo espacial</i>	Triclínico, P-1
<i>Dimensiones de cada celda</i>	a = 10,6391(4) Å <i>alfa</i> = 80,702(3) grados b = 10,8550(5) Å <i>beta</i> = 89,011(3) grados. c = 28,5762(8) Å <i>gamma</i> = 85,609(4) grados
5 <i>Volumen</i>	3247,2 (2) Å <sup>3</sup>
<i>Z densidad, calculada</i>	2,1264 Mg/m <sup>3</sup>
<i>Coefficiente de absorción</i>	0,420 mm <sup>-1</sup>
<i>F (000)</i>	1308
10 <i>Tamaño del cristal</i>	0,275 x 0,183 x 0,088 mm
<i>intervalo de theta para la recopilación de datos</i>	2,57 a 27,00 grados
<i>Limites de índices</i>	-13 ≤ h ≤ 13, -13 ≤ k ≤ 12, -32 ≤ l ≤ 36
<i>Reflexiones recogidas / únicas</i>	24.382 / 13.597 [R(int) = 0,0637]
<i>Totalidad hasta theta = 27,00</i>	95,9%
15 <i>Corrección de absorción</i>	Ninguna
<i>Método de ajuste</i>	Mínimos cuadrados en toda la matriz en F <sup>2</sup>
<i>Datos/restricciones/parámetros</i>	13.597 / 2 / 673
<i>Calidad del ajuste en F<sup>2</sup></i>	0,824
<i>Índices R finales [I &gt; 2sigma (I)]</i>	R1 = 0,0938, wR2 = 0,2391
20 <i>índices R (datos totales)</i>	R1 = 0,2591, wR2 = 0,2888
<i>Dif. mayor en pico y valle</i>	1,165 y -1,064 e.Å <sup>-3</sup>
<i>Coordenadas atómicas (x 10<sup>4</sup>) y parámetros de desplazamiento isótropo equivalente (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) para mr129.</i>	
<i>U (eq) se define como un tercio del vestigio del tensor Uij ortogonalizado.</i>	

25

		x	y	z	U (eq)
	C(61)	4732(18)	3218(17)	8943(7)	235 (9)
	Cl(2)	4331(7)	2693(7)	9504(2)	310(4)
30	Cl(3)	5684(6)	4269(6)	8782(3)	308(4)
	C(71)	6024(16)	5850(17)	5495(7)	207(7)
	C(72)	6890(20)	6770(20)	5651(10)	306(13)
	O(71)	7823(17)	7650(18)	5498(6)	283(7)
	C(73)	8540(20)	8430(20)	5699(9)	256(10)
35	C(74)	9570(16)	9564(17)	5632(7)	207(7)
	B(1)	7151(15)	6433(15)	7058(6)	101(4)
	F(1)	6340(6)	5757(7)	6905(2)	143(3)

ES 2 627 216 T3

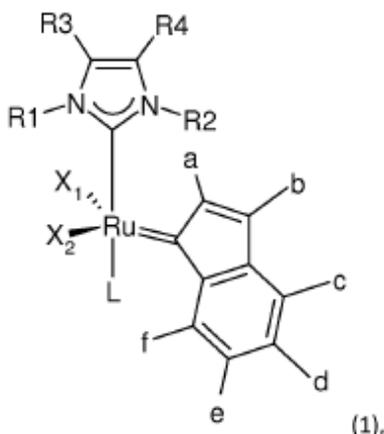
	F(2)	7308(6)	6329(6)	7511(2)	120(2)
	F(3)	6936(12)	7680(8)	6842(3)	209(5)
	F(4)	8302(7)	6125(10)	6827(2)	194(4)
	Ru(1)	1414(1)	290(1)	7994(1)	86(1)
5	C1(1)	2888(3)	1592(3)	8214(1)	109(1)
	N(1)	3505(13)	-2023(10)	8181(3)	123(5)
	N(2)	3766(10)	-906(9)	7510(3)	88(3)
	N(3)	79(8)	2803(9)	7532(2)	80(3)
	N(4)	-791(11)	2333(12)	8199(3)	113(5)
10	O(1)	-22(5)	-1000(6)	7856(2)	88(2)
	C(1)	973(10)	-366(10)	8589(3)	124(5)
	C(2)	73(11)	-1288(10)	8676(3)	116(5)
	C(3)	-311(13)	-1836(12)	9125(3)	165(7)
	C(4)	-1207(14)	-2736(13)	9173(4)	182(8)
15	C(5)	-1710(12)	-3081(11)	8767(4)	136(5)
	C(6)	-1362(9)	2516(9)	8311(3)	96(4)
	C(7)	-446(9)	-1613(9)	8277(3)	98(4)
	C(8)	-459(10)	-1316(12)	7396(2)	95(4)
	C(9)	-910(20)	-258(18)	7142(6)	316(17)
20	C(10)	415(18)	-1800(30)	7156(6)	360(20)
	C(11)	3567(14)	97(14)	7099(4)	126(5)
	C(12)	4280(20)	1172(16)	7096(5)	168(7)
	C(13)	5560(13)	870(11)	7116(4)	104(4)
	C(14)	6168(18)	2150(11)	6975(5)	166(7)
25	C(15)	6214(14)	2688(12)	6492(6)	145(6)
	C(16)	6850(12)	1836(15)	6185(5)	144(5)
	C(17)	6384(17)	2190(20)	5638(8)	235(12)
	C(18)	5260(30)	1586(19)	5551(5)	254(14)
	C(19)	4968(19)	336(19)	5661(5)	175(7)
30	C(20)	3784(15)	-162(19)	5747(4)	163(6)
	C(21)	3142(16)	170(20)	6196(6)	240(11)
	C(22)	3670(13)	-477(14)	6630(4)	162(7)
	C(23)	3009(9)	-1039(10)	7895(4)	81(3)
	C(24)	4735(13)	-1815(11)	7555(4)	109(5)
35	C(25)	4596(15)	-2555(15)	7980(7)	155(8)
	C(26)	3066(11)	-2597(11)	8646(4)	139(6)
	C(27)	2304(11)	-3588(12)	8682(4)	147(6)

ES 2 627 216 T3

	C(28)	1945(14)	-4160(13)	9127(5)	185(8)
	C(29)	2313(17)	-3736(17)	9526(5)	241(12)
	C(30)	3110(15)	-2779(16)	9493(4)	229(11)
	C(31)	3521(14)	-2192(14)	9041(4)	186(8)
5	C(32)	1960(11)	-4131(11)	8238( 5)	154(6)
	C(33)	1820(18)	-4320(20)	10019(5)	324(17)
	C(34)	4371(12)	-1138(13)	9007(4)	193(8)
	C(35)	891(9)	2819(10)	7105(3)	83(3)
	C(36)	1961(10)	3598(14)	7097(3)	110(4)
10	C(37)	1648(9)	4896(11 )	7111(4)	93(3)
	C(38)	2870(9)	5634(11)	6953(4)	110(4)
	C(39)	3161(10)	5797(12)	6450(4)	122(5)
	C(40)	2192(13)	6541(13)	6125(5)	158(6)
	C(41)	2217(14)	6254(18)	5602(5)	173(7)
15	C(42)	1756(15)	5010(16)	5550(4)	142(5)
	C(43)	475(11)	4846(15)	5658(3)	119(5)
	C(44)	53(14)	3507(12)	5763(3)	125(5)
	C(45)	622(14)	2753(12)	6198(4)	146(5)
	C(46)	58(11)	3120(11)	6648(3)	113(4)
20	C(47)	116(9)	1899(9)	7906(3)	71(3)
	C(48)	-1333(13)	3480(15)	8003(5)	121(6)
	C(49)	-795(10)	3749(12)	7586(3)	88(4)
	C(50)	-1184(11)	1680(12)	8656(3)	130(5)
	C(51)	-2218(11)	967(12)	8669(3)	136(6)
25	C(52)	-2630(13)	404(14)	9114(4)	174(8)
	C(53)	-2018(15)	492(16)	9531(3)	203(9)
	C(54)	-960(15)	1227(16 )	9497(4)	237(11)
	C(55)	-552(13)	1836(14)	9066(3)	176(8)
	C(56)	-2931(10)	867(11)	8224(3)	113(4 )
30	C(57)	-2438(18)	-251(18)	9999(4)	283(14)
	C(58)	508(13)	2690(14)	9037(3)	211(9)

**REIVINDICACIONES**

1. Complejo de rutenio alquilideno que comprende un ligando 1-aryl-3-cicloalquil-imidazolin-2-ilideno, caracterizado por que el grupo cicloalquilo de dicho ligando 1-aryl-3-cicloalquil-imidazolin-2-ilideno es un alquilo alifático secundario cíclico.
- 5 2. Complejo de rutenio alquilideno según la reivindicación 1, en el que dicho complejo tiene la fórmula general seleccionada del grupo constituido por la fórmula 1,



en la que

R1 es un grupo aromático,

- 10 R2 es un grupo alquilo alifático secundario cíclico,

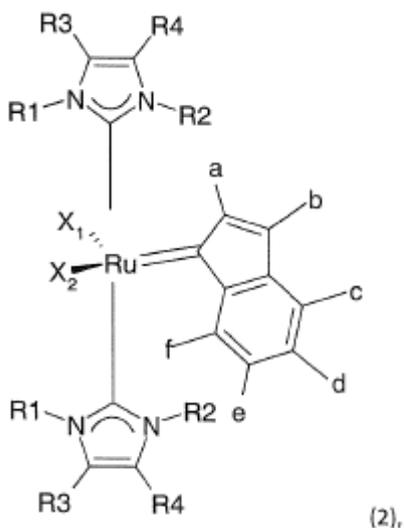
R3 y R4 se seleccionan independientemente uno del otro en el grupo constituido por un átomo de hidrógeno, haluro y un grupo alquilo,

X<sub>1</sub> y X<sub>2</sub> son ligandos aniónicos,

L es un ligando no cargado, y

- 15 a, b, c, d, e y f se seleccionan independientemente uno de otro en el grupo que constituido por un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo y un grupo heteroalquilo;

de la fórmula 2:



en la que

- 20 R1 es un grupo aromático,

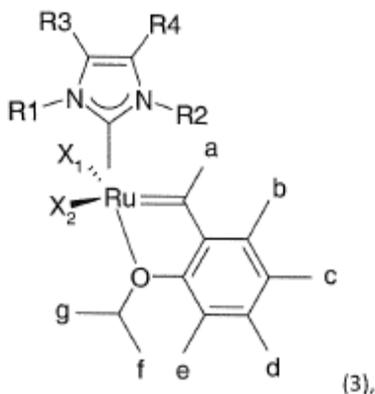
R2 es un grupo alquilo alifático secundario cíclico,

R3 y R4 se seleccionan independientemente uno de otro del grupo constituido por un átomo de hidrógeno, un haluro y un grupo alquilo,

X<sub>1</sub> y X<sub>2</sub> son ligandos aniónicos, y

- 5 a, b, c, d, e y f se seleccionan independientemente uno de otro del grupo que constituido por un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo y un grupo heteroalquilo;

de la fórmula 3:



en la que

- 10 R1 es un grupo aromático,

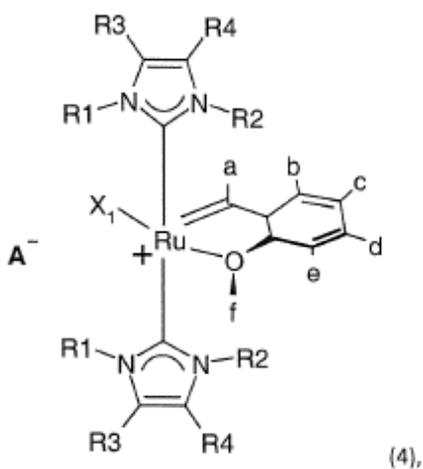
R2 es un grupo alquilo alifático secundario cíclico,

R3 y R4 se seleccionan independientemente uno del otro en el grupo constituido por un átomo de hidrógeno, haluro y un grupo alquilo,

X<sub>1</sub> y X<sub>2</sub> son ligandos aniónicos, y

- 15 a, b, c, d, e, f y g se seleccionan independientemente uno de otro en el grupo constituido por un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo y un grupo heteroalquilo;

y de la fórmula 4:



en la que

- 20 R1 es un grupo aromático,

R2 es un grupo alquilo alifático secundario cíclico,

R3 y R4 se seleccionan independientemente uno de otro del grupo constituido por un átomo de hidrógeno,

por un haluro y por un grupo alquilo,

a, b, c, d, e y f se seleccionan independientemente uno del otro en el grupo constituido por un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo y un grupo heteroalquilo,

X<sub>1</sub> es un ligando aniónico, y

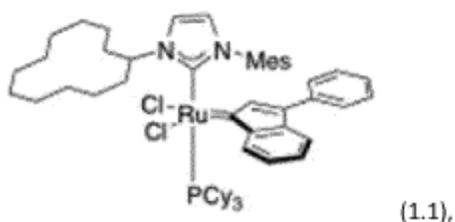
5 A<sup>-</sup> es un anión.

3. Complejo de rutenio alquilideno según la reivindicación 2, en el que R1 se selecciona del grupo constituido por 2,4,6-trimetilfenil, 3,5-dinitrofenilo, 2,4,6-tris(trifluorometil) fenilo, 2,4,6-triclorofenilo y hexafluorofenilo.

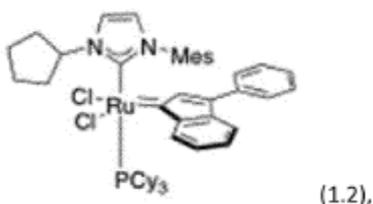
4. Complejo de rutenio alquilideno según una de las reivindicaciones 2 y 3 en el que R2 se selecciona del grupo constituido por ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclodecilo, ciclododecilo y ciclopentadecilo.

10 5. Complejo de rutenio alquilideno según la reivindicaciones 2 a 4, en el que R3 y R4 son cada uno un átomo de hidrógeno.

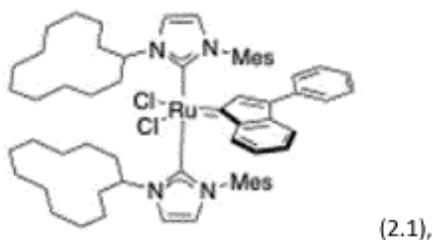
6. Complejo de rutenio alquilideno según la reivindicación 1, en el que dicho complejo tiene la fórmula seleccionada en el grupo constituido por la fórmula 1.1



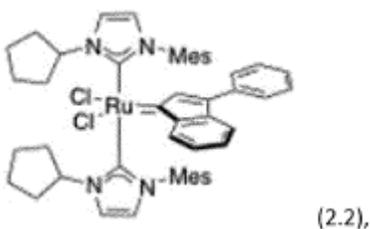
15 en la que Pcy3 representa la triciclohexilfosfina, Mes representa el grupo mesitilo; de la fórmula 1.2:



en la que Pcy3 representa la triciclohexilfosfina y Mes representa el grupo mesitilo; de la fórmula 2.1:



20 en la que Mes representa el grupo mesitilo; y de la fórmula 2.2:

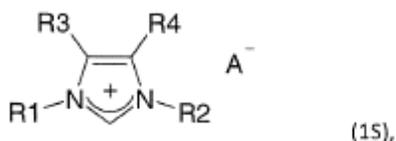


en la que Mes representa el grupo mesitilo.

7. Utilización de un complejo de rutenio alquilideno según una de las reivindicaciones anteriores como catalizador en una reacción de metátesis de olefinas.

8. Procedimiento de preparación de un complejo de rutenio alquilideno que comprende las etapas siguientes:

- 5 a. formar una primera mezcla de reacción para la puesta en contacto de una sal de imidazolio de fórmula 1S:



en la que

R1 es un grupo aromático,

- 10 R2 se selecciona entre un grupo de grupo alquilo alifático secundario cíclico y un grupo heteroalquilo,

R3 y R4 se seleccionan independientemente uno de otro den el grupo constituido por un átomo de hidrógeno, por haluro y un grupo alquilo, y

A<sup>-</sup> es un anión,

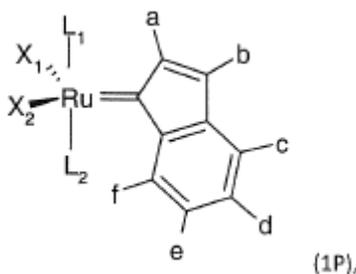
- 15 con una base fuerte en el disolvente, bajo una atmósfera inerte a temperatura ambiente durante un período de al menos 30 minutos;

b. añadir a la mezcla de reacción formada en la etapa a, un complejo de rutenio precursor, a continuación calentar a una temperatura de al menos 40°C durante un período de al menos 2 horas;

c. aislar un complejo de rutenio alquilideno.

9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que la etapa b. se realiza a una temperatura de alrededor de 8°C.

- 20 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 8 y 9, en el que el complejo de rutenio precursor añadido en la etapa b. tiene la fórmula 1P:



en la que,

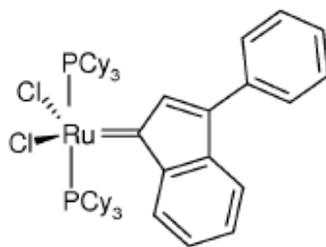
X1 y X2 son ligandos aniónicos,

- 25 L1 y L2 son ligandos no cargados, preferentemente triciclohexilfosfina,

y

a, b, c, d, e y f se seleccionan independientemente uno de otro en el grupo constituido por un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo y un grupo heteroalquilo.

- 30 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 8 y 9, en el que el complejo de rutenio precursor añadido a la etapa b. tiene la fórmula 2P:



(2P),

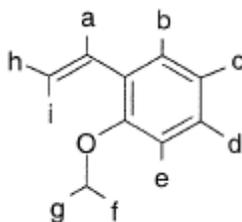
en la que PCy<sub>3</sub> representa triciclohexilfosfina.

12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 8 a 11, que comprende además la etapa siguiente:

5 d. formar una segunda mezcla de reacción poniendo en contacto el complejo de rutenio alquilideno aislado en la etapa c. con estirenil éter.

13. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que la etapa b. se realiza durante un período de al menos 3 horas y en el que dicho complejo de rutenio precursor puede ser del tipo denominado Hoveyda-Grubbs de 1<sup>a</sup> generación.

14. Procedimiento según la reivindicación 12, en el que dicho estirenil éter tiene la fórmula 4H:



(4H),

10 en la que a, b, c, d, e, f, g, i y h se seleccionan independientemente entre si del grupo constituido por un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo y un grupo heteroalquilo.

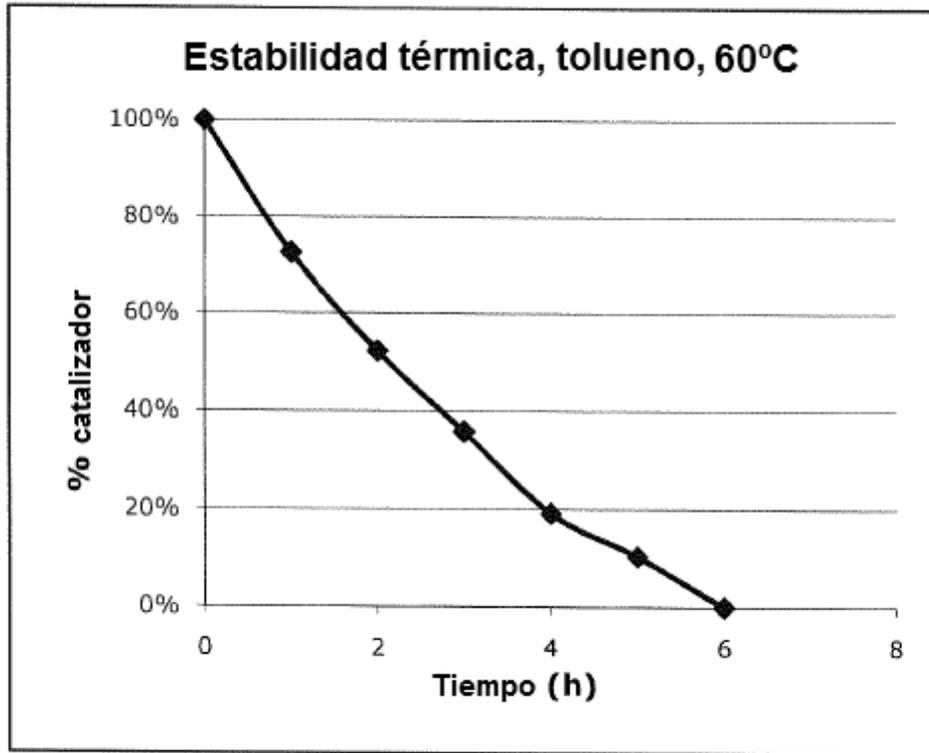


Fig. 1

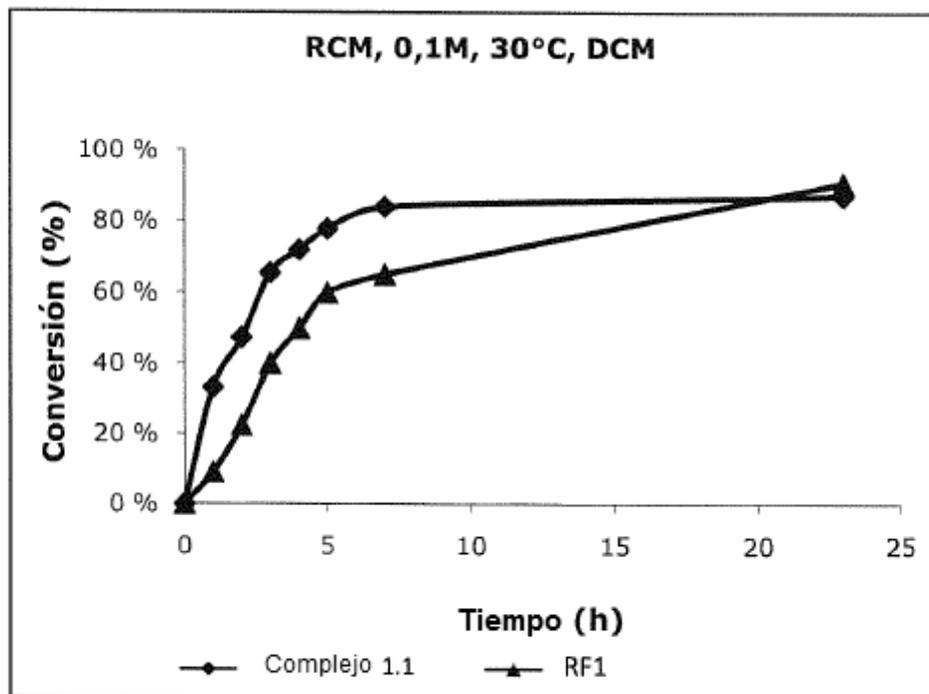


Fig. 2

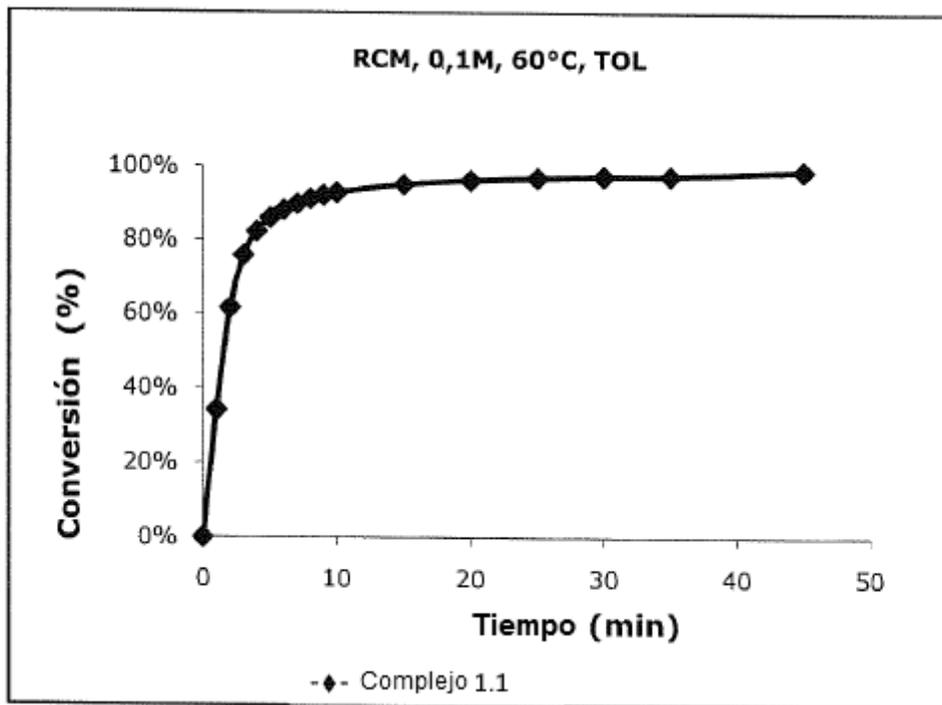


Fig. 3

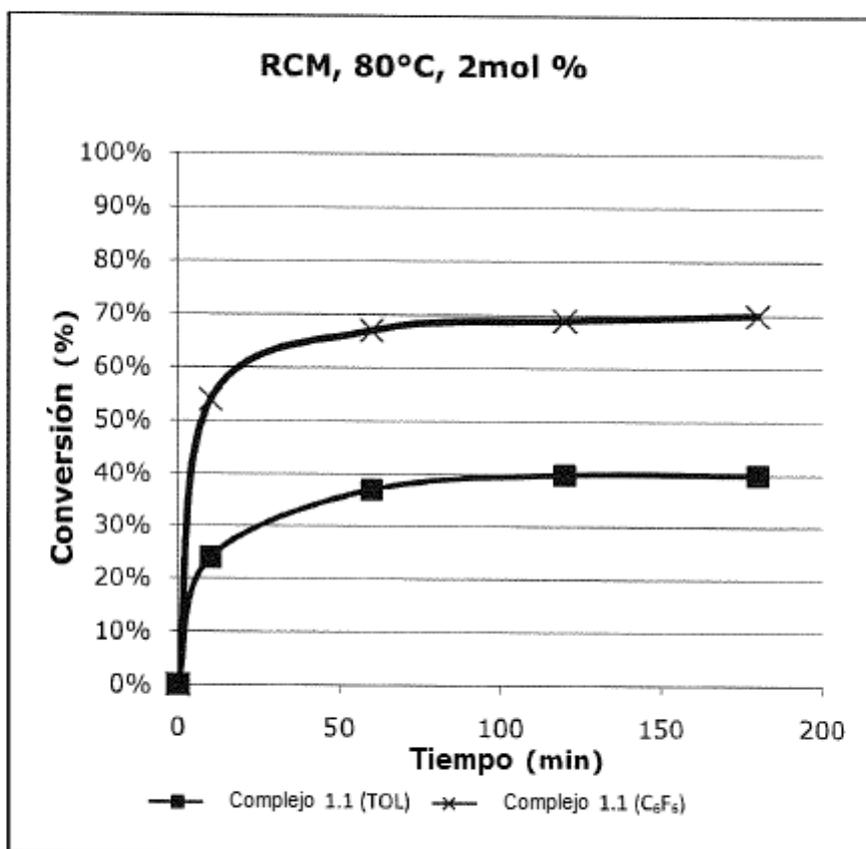


Fig. 4

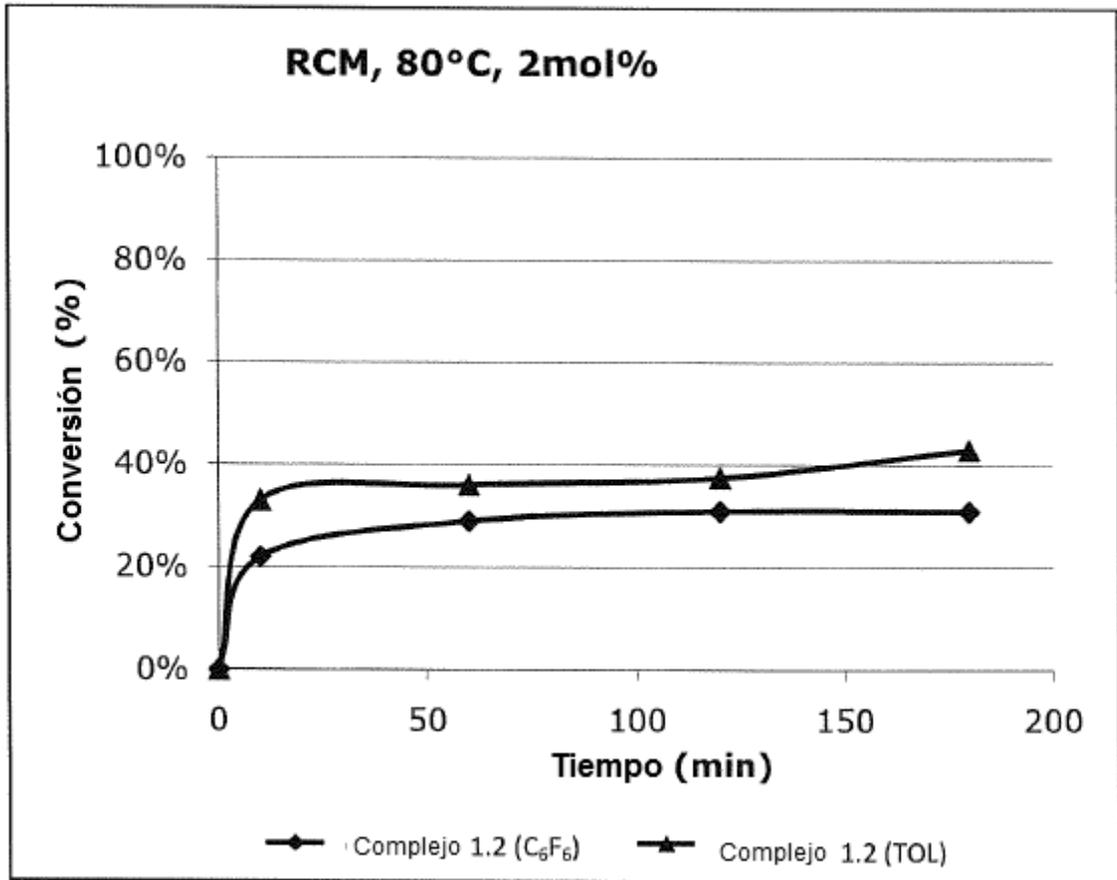
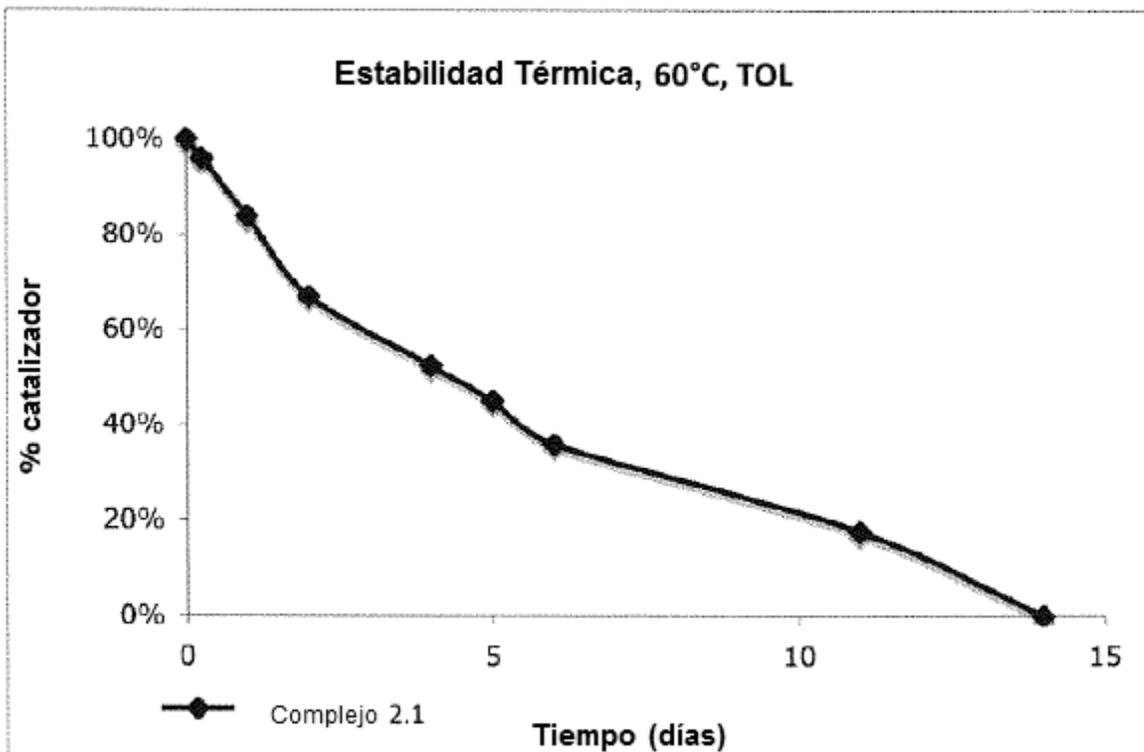


Fig. 5



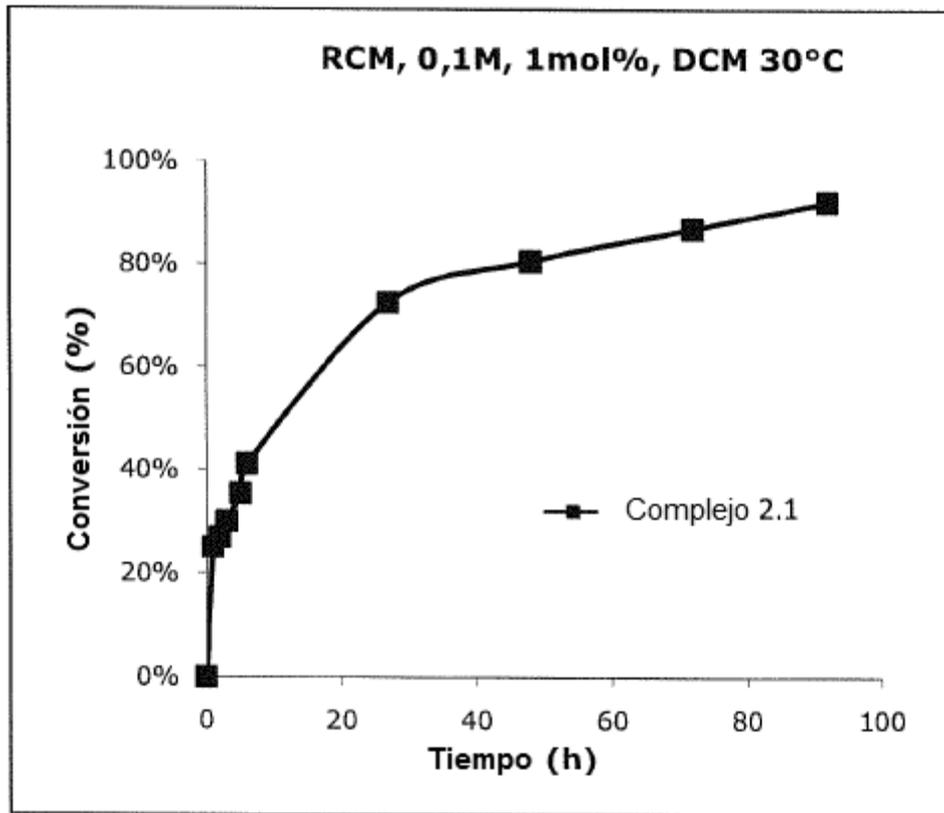


Fig. 7

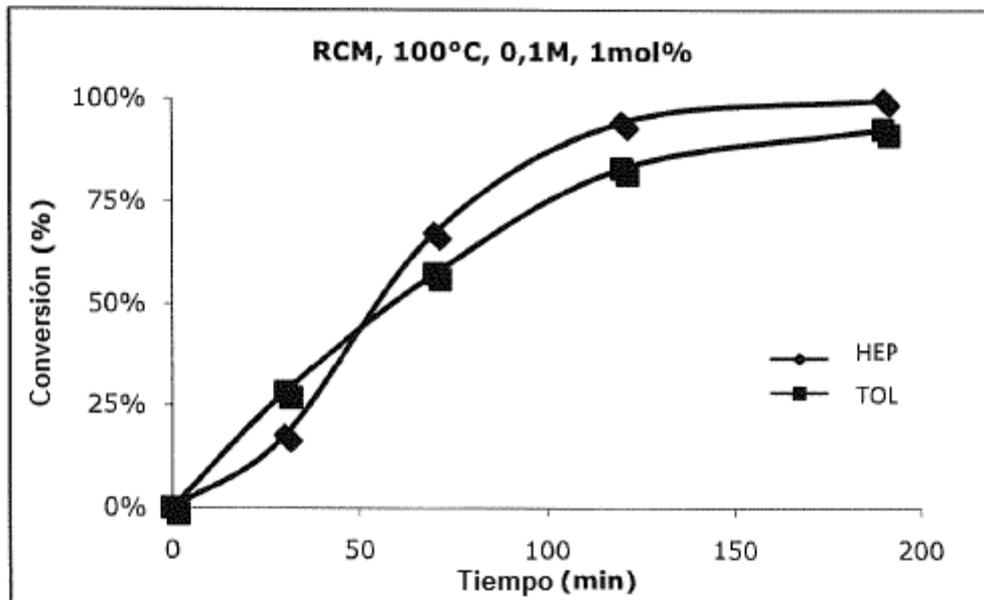


Fig. 8

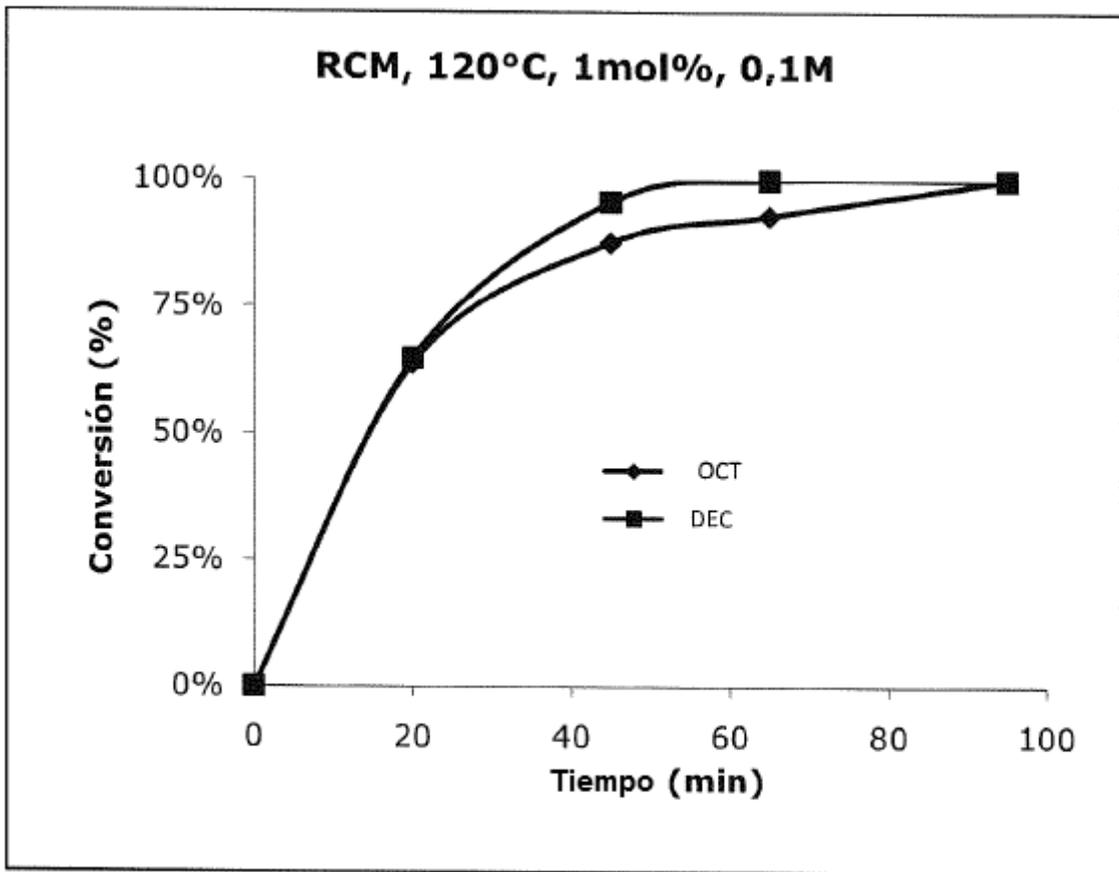
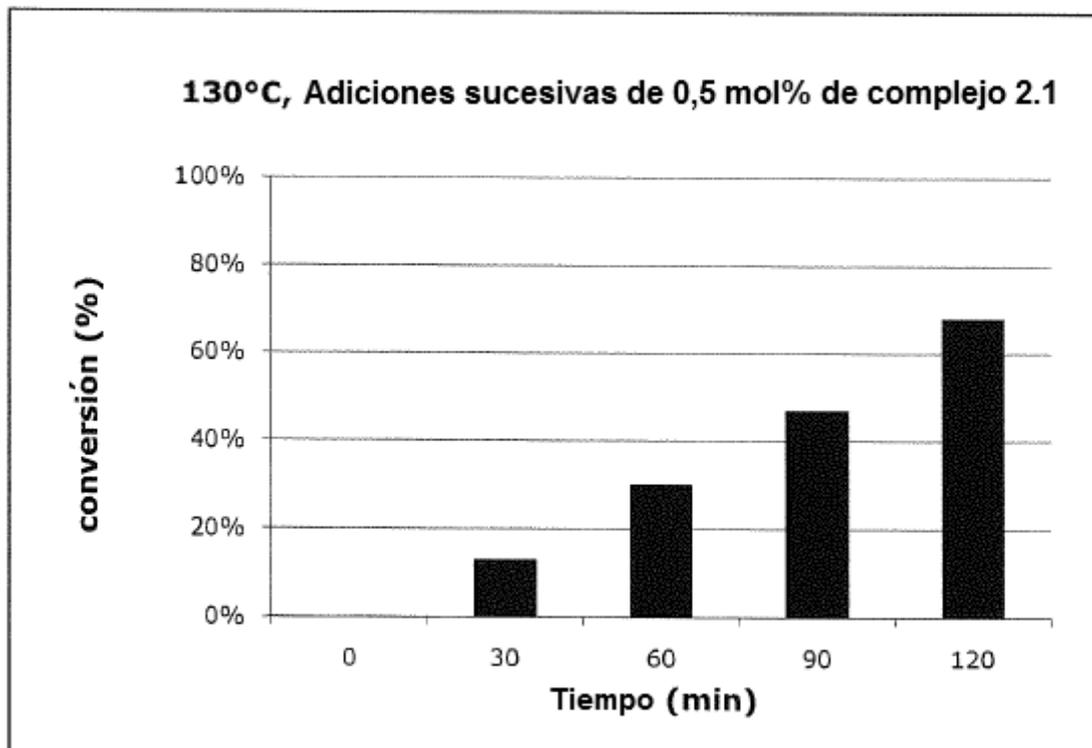


Fig. 9



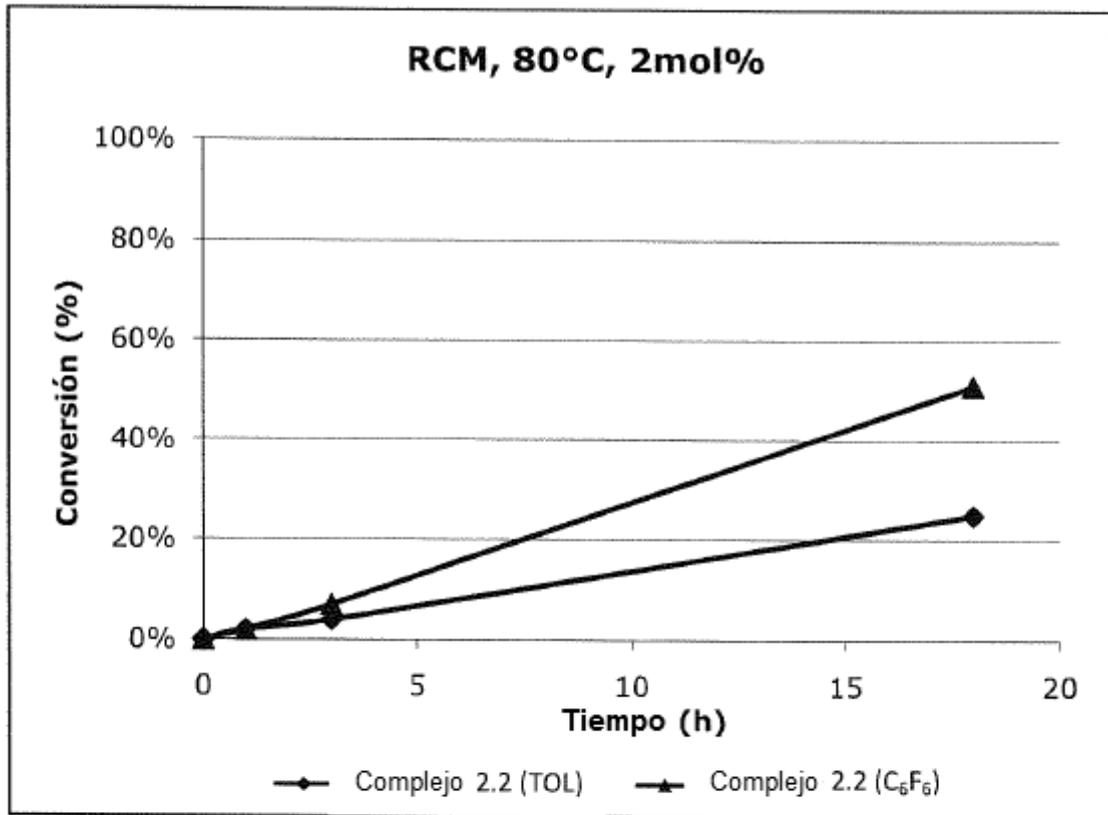


Fig. 11

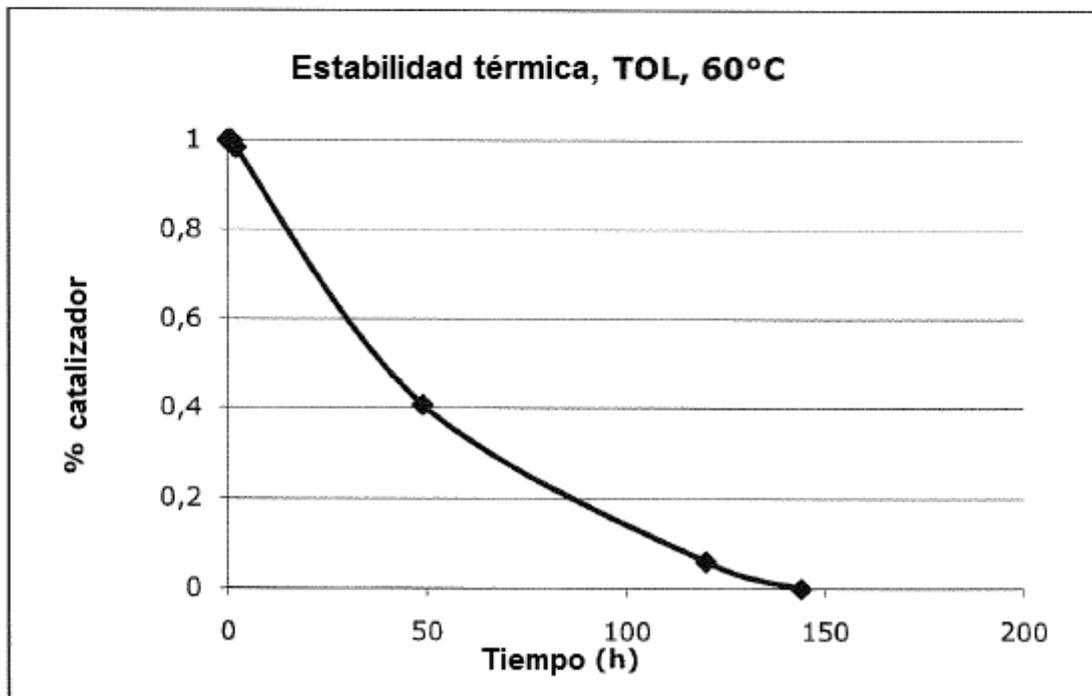


Fig. 12

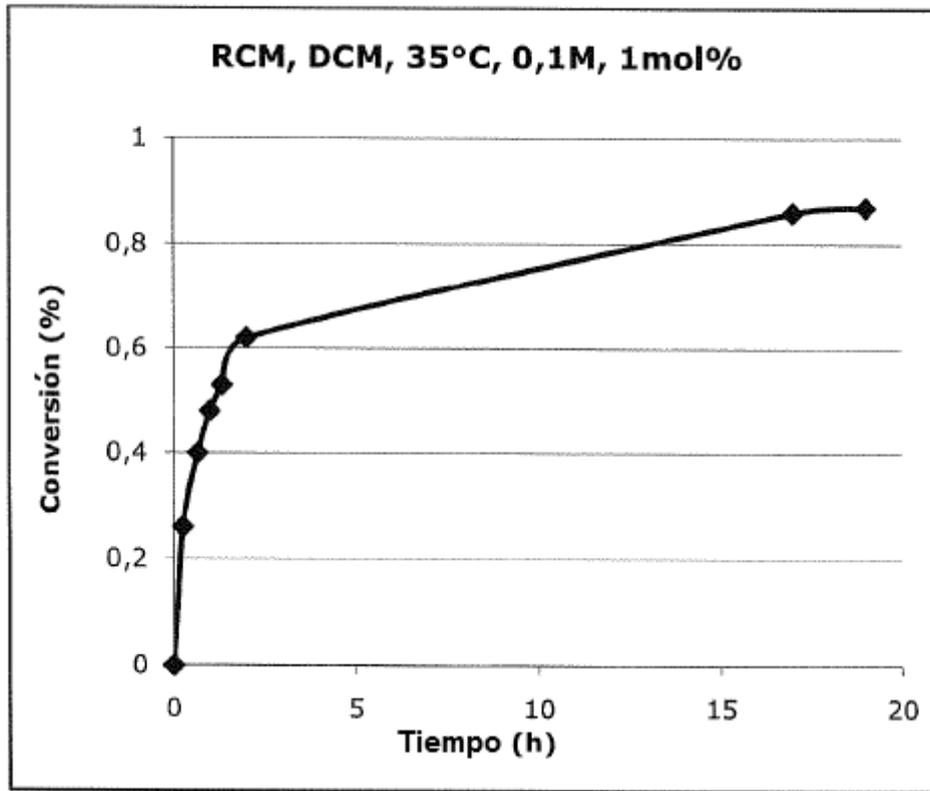
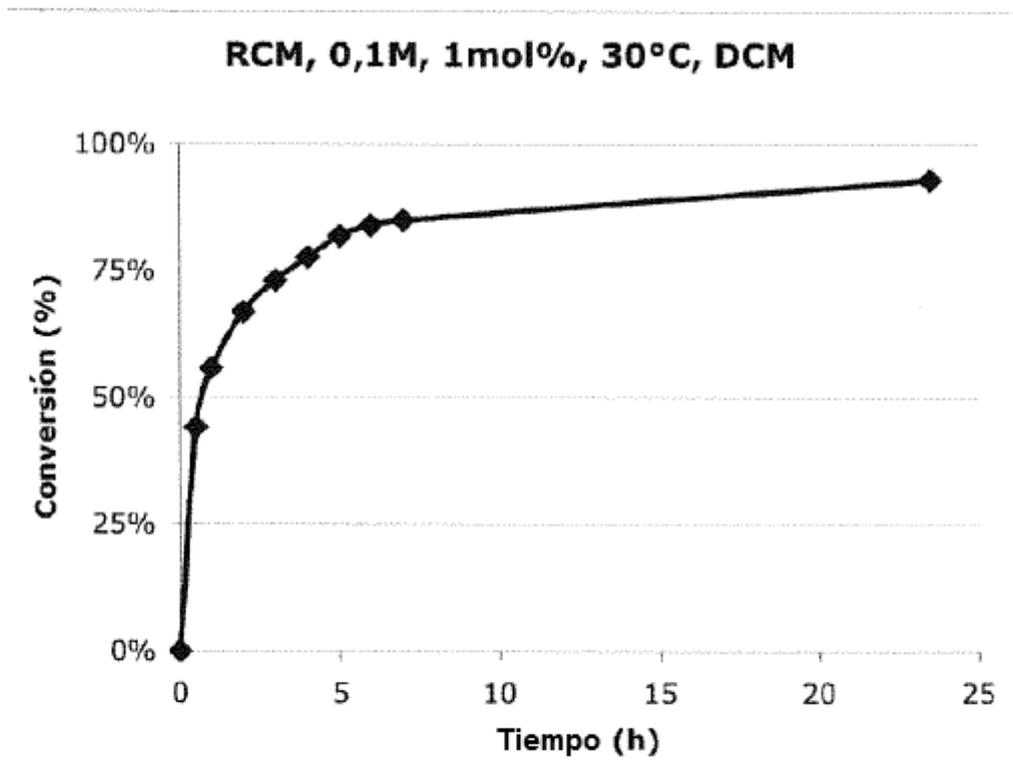


Fig. 13



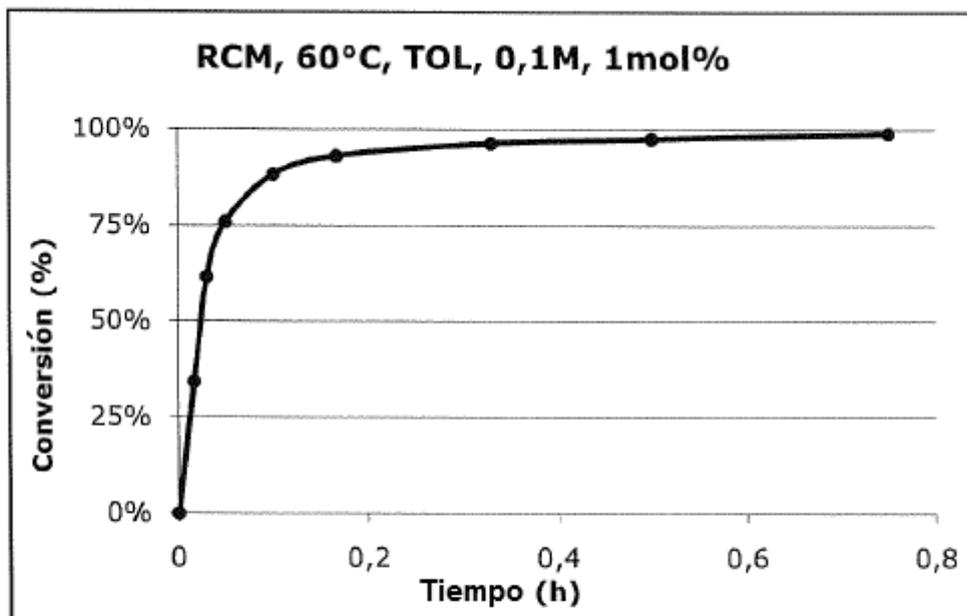


Fig. 15

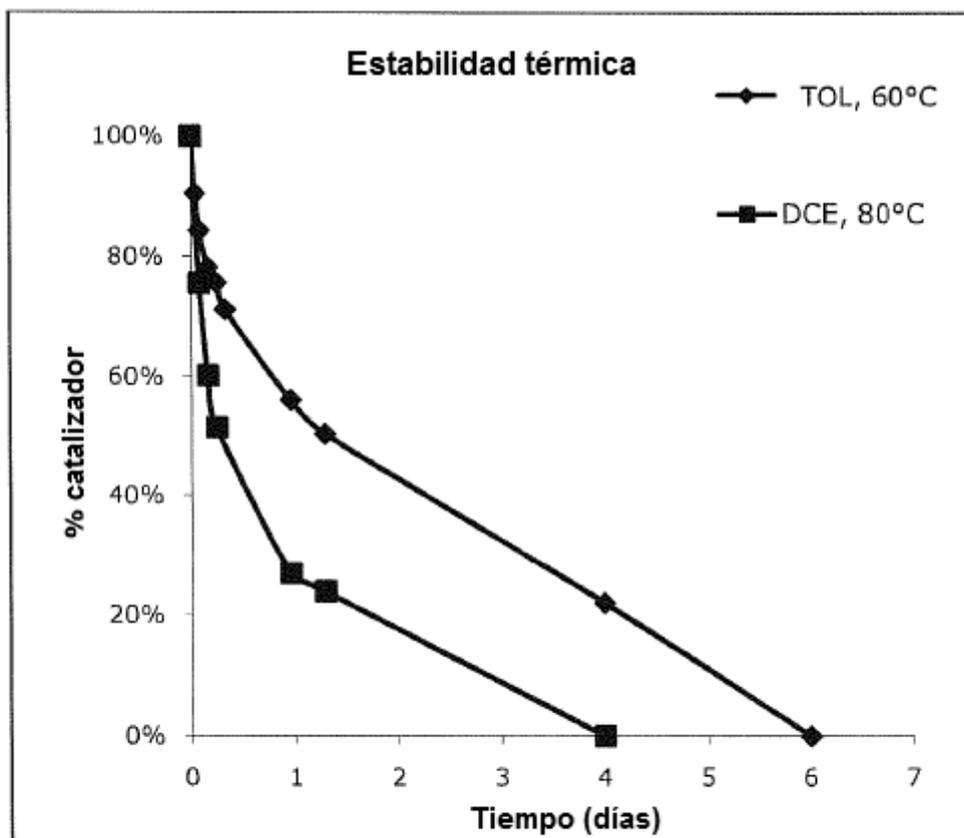


Fig. 16

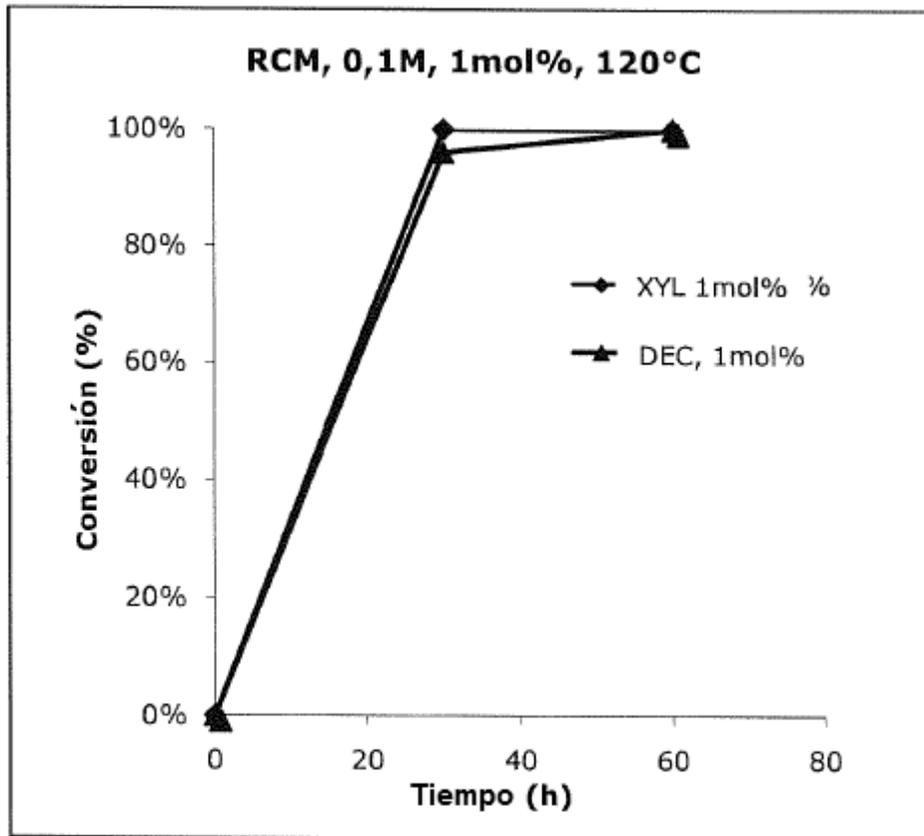


Fig. 17