

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 659 939**

51 Int. Cl.:

C07F 15/00 (2006.01)

B01J 31/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.03.2012 PCT/GB2012/050587**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.09.2012 WO12123761**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.03.2012 E 12712345 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.11.2017 EP 2686329**

54 Título: **Complejos de rutenio que comprenden ligandos de paraciclofano y carbonilo, y su uso como catalizadores**

30 Prioridad:

17.03.2011 GB 201104522

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

20.03.2018

73 Titular/es:

**JOHNSON MATTHEY PUBLIC LIMITED
COMPANY (100.0%)
5th Floor 25 Farringdon Street
London EC4A 4AB, GB**

72 Inventor/es:

**GRAINGER, DAMIAN MARK;
NEDDEN, HANS GUENTER y
ROSEBLADE, STEPHEN JAMES**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 659 939 T3

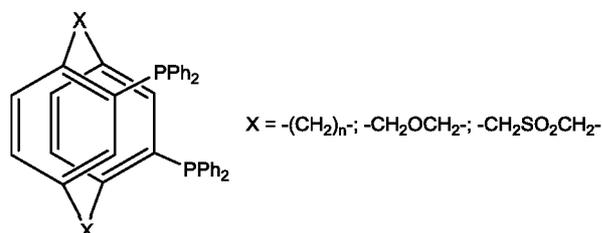
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar 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 ligandos de paraciclofano y carbonilo, y su uso como catalizadores

La presente invención se relaciona con complejos de rutenio y, en particular, complejos de rutenio que comprenden ligandos de paraciclofano y carbonilo.

- 5 Los paraciclofanos y en particular los derivados de [2.2]-paraciclofano son ligandos establecidos para reacciones asimétricas catalizadas por metales de transición (véase por ejemplo, S. E. Gibson and J. D. Knight, *Org. Biomol. Chem.*, 2003, 1, 1256-1269). De estos, las bis(fosfinas) de paraciclofano han atraído una atención considerable debido a que los catalizadores derivados de las mismas muestran altos niveles de actividad y selectividad en varias transformaciones asimétricas útiles.
- 10 Por ejemplo, el documento WO 97/47632 describe ligandos de bis(fosfina) de paraciclofano y catalizadores de rodio (Rh), rutenio (Ru), iridio (Ir) o paladio (Pd) derivados de los mismos para reacciones de hidrogenación, isomerización, hidroboración, ciclación, arilación, alquilación y aminación asimétricas. Los ligandos descritos tienen la fórmula que se representa a continuación;



- 15 Cuando ambos grupos X son idénticos, estos ligandos tienen simetría C_2 , o sea que los mismos son quirales y tienen un eje de simetría C_2 . Por ejemplo, el ligando C_2 -simétrico [2.2] en donde $X = -(CH_2CH_2)-$, conocido como PHANEPHOS, se puede usar en la hidrogenación asimétrica de cetonas cuando comprenden parte de un complejo de Ru-diamina (véase WO 01/74829).
- 20 Mientras que los complejos que se describieron previamente son eficaces para muchas transformaciones, aún hay una necesidad por mejorar la actividad y la selectividad de los catalizadores derivados de los mismos a lo largo de un rango más amplio de reacciones y sustratos.

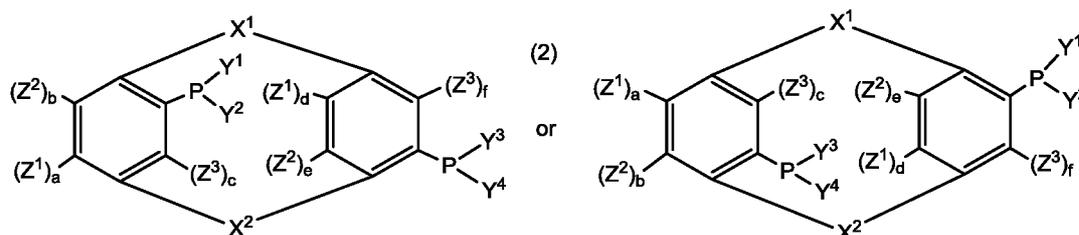
En consecuencia, la presente invención provee un complejo de rutenio de fórmula (1), (1b), (1c) o (1d):



en donde:

Hal es un ligando de halógeno,

L es un ligando de paraciclofano sustituido o no sustituido de fórmula (2):



en donde X^1 y X^2 son grupos conectores que comprenden entre 2 y 4 átomos de carbono,

cada Y^1 , Y^2 , Y^3 e Y^4 se selecciona en forma independiente del grupo que consiste en alquilo sustituido o no sustituido, cicloalquilo sustituido o no sustituido, arilo sustituido o no sustituido y heteroarilo sustituido o no sustituido,

- 5 Z^1 , Z^2 y Z^3 son iguales o diferentes y son grupos sustituyentes que opcionalmente contienen grupos funcionales,

a, b, c, d, e y f son los números enteros 0 o 1 y $a + b + c + d + e + f = 0$ a 6;

CO es un ligando de carbonilo; y

S es un ligando de solvente.

- 10 Hal es un halógeno y se puede seleccionar del grupo que consiste en cloro, bromo e yodo. En una forma de realización, Hal es preferiblemente cloro.

- 15 L es un ligando de paraciclofano sustituido o no sustituido de fórmula (2). Los grupos conectores X^1 y X^2 proveen la conexión entre los anillos de benceno de la estructura del paraciclofano, que comprenden entre 2 y 4 átomos de carbono. Por lo tanto, X^1 y X^2 pueden ser estructuras lineales, ramificadas o cíclicas en donde la conexión se forma a través de 2, 3 o 4 átomos de carbono. Las conexiones pueden contener, además de los átomos de carbono, heteroátomos tales como O, N o S (en donde el átomo de N a su vez puede estar unido a un grupo alquilo tal como CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 o C_4H_9 o a un grupo arilo, y el átomo de S puede estar unido a un grupo alquilo o arilo o ser parte de una unidad SO o SO_2) y/o los átomos de carbono en el grupo conector pueden sustituirse por un haluro, por ejemplo uno o más átomos de flúor. Por lo tanto, los grupos conectores X^1 y X^2 pueden ser en forma independiente, por ejemplo $-(CH_2)_{2-4}-$, $-CH_2OCH_2-$, $-CH_2N(CH_3)CH_2-$, $-CH_2SO_2CH_2-$, $-C_2F_4-$ u orto, meta o para- C_6H_4 . Dicha modificación del grupo conector puede ser útil para adaptar el paraciclofano sustituido a diferentes condiciones de reacción, por ejemplo solventes. Preferiblemente, los grupos conectores comprenden $-(C_2H_4)-$, $-(C_3H_6)-$ o $-(C_4H_8)-$. Más preferiblemente X^1 y X^2 son iguales y más preferiblemente X^1 y X^2 son ambos $-(C_2H_4)-$.

- 25 En una forma de realización, el paraciclofano es una bis(fosfina) en donde cada Y^1 , Y^2 , Y^3 e Y^4 en forma independiente pueden ser grupos alquilo de cadena lineal o ramificada (por ejemplo C_1 - C_{20}) tal como los grupos metilo, etilo, propilo, iso-propilo, butilo, iso-butilo, sec-butilo, ter-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, dodecilo, y estearilo, cicloalquilo (por ejemplo C_3 - C_{10}) tales como los grupos ciclopropilo, ciclobutilo, ciclohexilo, ciclohexilo o adamantilo, o grupos arilo (por ejemplo C_6 - C_{20} arilo) tales como fenilo, naftilo o antracilo. Los grupos alquilo opcionalmente pueden estar sustituidos con uno o más sustituyentes tales como haluro (Cl, Br, F o I) o grupos alcoxilo, por ejemplo los grupos metoxilo, etoxilo o propoxilo. Los grupos arilo opcionalmente pueden estar sustituidos con uno o más sustituyentes tales como los grupos haluro (Cl, Br, F o I), metilo, propilo (n- o i-), butilo (n-, i- o t-), trifluorometilo, metoxilo o dimetilamino. Los grupos arilo sustituidos adecuados incluyen a 4-metilfenilo, 3,5-dimetilfenilo, 4-metoxifenilo, 4-metoxi-3,5-dimetilfenilo, 4-metoxi-3,5-diisopropilfenilo, 4-metoxi-3,5-diterbutilfenilo, 3,5-diisopropilfenilo, 3,5-diterbutilfenilo, 4-dimetilamino-3,5-dimetilfenilo, 4-dimetilamino-3,5-diisopropilfenilo, 4-dimetilamino-3,5-diterbutilfenilo y fluorenilo. También se pueden usar grupos heteroarilo sustituidos o no sustituidos (por ejemplo grupos C_5 - C_{20} heteroarilo sustituidos o no sustituidos) tales como piridilo o furanilo. En una forma de realización alternativa, Y^1 e Y^2 y/o Y^3 e Y^4 sobre cada átomo de fósforo pueden conectarse de manera de formar una estructura en anillo que incorpora el átomo de fósforo. En dicha forma de realización, preferiblemente Y^1 e Y^2 y/o Y^3 e Y^4 se conectan de manera de proveer cada átomo de fósforo de un anillo de entre 4 y 7 miembros. Preferiblemente, Y^1 e Y^2 y/o Y^3 e Y^4 son iguales, y los mismos son grupos fenilos o fenilos sustituidos (por ejemplo grupos dimetilfenilo, tales como 3,5-dimetilfenilo o diterbutilfenilo tales como 3,5-diterbutilfenilo).

- 45 Cuando uno o más de a, b, c, d, e y f son 1, los grupos sustituyentes Z^1 , Z^2 y Z^3 dependiendo de su número y posición, reemplazan a los átomos de hidrógeno en uno o en ambos anillos de benceno del paraciclofano (2). Z^1 , Z^2 o Z^3 en forma independiente pueden ser grupos sustituyentes que contienen grupos no funcionales tales como alquilo lineal o ramificado (por ejemplo C_1 - C_{30} , preferiblemente C_1 - C_{20} , más preferiblemente C_1 - C_{10} como se describió previamente para Y^1 , Y^2 , Y^3 e Y^4) o arilo (por ejemplo C_6 - C_{20} -arilo, tal como fenilo, naftilo o antracilo) o aralquilo o alcarilo, (por ejemplo bencilo, $-CH_2C_6H_5$). Dichos grupos sustituyentes pueden ser eficaces para alterar las propiedades físicas, electrónicas y/o estéricas del paraciclofano por ejemplo cuando el paraciclofano se usa como parte de un complejo catalizador de metal de transición. Además o como alternativa, Z^1 , Z^2 o Z^3 pueden ser grupos sustituyentes que comprenden uno o más grupos funcionales que pueden, si se desea, usarse para alterar las propiedades electrónicas del ligando, facilitar la resolución quiral del ligando de paraciclofano o de un intermediario del mismo y/o unir covalentemente el ligando de

paraciclofano (o un intermediario del mismo) y por lo tanto un catalizador derivado del mismo, a un soporte sólido reactivo adecuado. Por lo tanto, los grupos sustituyentes Z^1 , Z^2 y Z^3 en forma independiente opcionalmente pueden comprender uno o más grupos funcionales. Los grupos funcionales adecuados incluyen a haluro (Cl, Br, F o I), hidroxilo, alcoxilo (es decir -OR en donde por ejemplo R = alquilo C_1 - C_{30} como se describió previamente para Y^1 , Y^2 , Y^3 e Y^4), sililoxilo (es decir -OsiR₃ en donde por ejemplo R = alquilo C_1 - C_{30} como se describió previamente para Y^1 , Y^2 , Y^3 e Y^4), aralquioxilo (es decir -O-alquil-arilo por ejemplo -OCH₂Ph), carbonilo, carboxilo, anhídrido, metacrililo, epóxido, vinilo, nitrilo, nitro, sulfato, sulfonilo, mercapto, sulfuro amino, amina, imina, amida e imida. Estos grupos funcionales, en los casos apropiados, pueden unirse directamente al anillo de benceno en el ligando de paraciclofano o pueden estar presentes en los grupos alquilo (por ejemplo C_1 - C_{30} como se describió previamente para Y^1 , Y^2 , Y^3 e Y^4), arilo o alquil-arilo unidos al anillo de benceno. Además, Z^1 , Z^2 o Z^3 en un anillo de benceno de la estructura del paraciclofano pueden ser iguales o diferentes a Z^1 , Z^2 o Z^3 del otro anillo de benceno, es decir (Z^1)_a, (Z^2)_b y (Z^3)_c pueden ser iguales o diferentes a (Z^1)_d, (Z^2)_e, y (Z^3)_f.

Los grupos sustituyentes particularmente preferidos son los grupos alquilo tales como -CH₃ (Me), -C(CH₃)₃ (tBu), -CH(CH₃)₂ (iPr), los grupos arilo tales como -C₆H₅ (Ph); los grupos fluoroalquilo por ejemplo de fórmula -C_xH_yF_z (en donde x es entre 1 y 10, preferiblemente entre 1 y 3; y es menos de 2x, incluyendo a 0; y z = 1 a 2x+1), vinilo -CH=CH₂, ioduro -I, nitrato -NO₂, imino por ejemplo -N=CPh₂, grupos alcoximetileno o alcoxilo R'OCH₂- o R'O- (por ejemplo en donde R' = H, alquilo C_1 - C_{30} , arilo, alcarilo o sililo, especialmente CH₂Ph, CH₃, tBu, iPr, Si(tBu)Me₂ o Si(iPr)₃); carbonilo XC(O)- (por ejemplo en donde X = H, haluro, especialmente Cl, alquilo C_1 - C_{30} , preferiblemente C_1 - C_{10}), carboxilo R"O₂C- (por ejemplo en donde R" = H, alquilo C_1 - C_{30} , arilo o alcarilo tales como CH₃, Ph-CH₂, tBu, iPr, preferiblemente H); y amino R'R"N-, R'R"NCH₂- o R'R"NCO- (por ejemplo en donde R' y/o R" = H, alquilo, o alcarilo tal como CH₃, CH₂Ph).

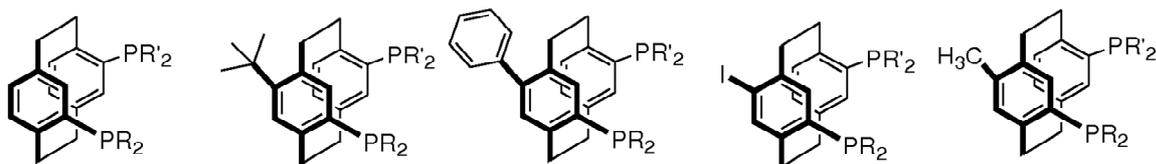
Los grupos sustituyentes de cada anillo de benceno de la estructura de paraciclofano pueden estar en una posición orto (Z^3), meta (Z^2) y/o para (Z^1) con respecto a los grupos P(Y^1Y^2) y P(Y^3Y^4). Cuando el sustituyente está en la posición para del anillo de benceno, el mismo puede aumentar los efectos electrónicos de los grupos P(Y^1Y^2) y P(Y^3Y^4) y permite, mediante la elección de sustituyentes Z^1 adecuados, la posibilidad del ajuste electrónico fino del ligando para aumentar su efecto cuando es parte de un catalizador para diferentes reacciones y sustratos. Mediante la elección cuidadosa del sustituyente Z^2 o particularmente el sustituyente Z^3 en la posición orto, se pueden alterar las propiedades estéricas del ligando para efectuar cambios en la selectividad del catalizador. También se pueden usar grupos sustituyentes para alterar las propiedades físicas del paraciclofano, por ejemplo su estabilidad al aire, hacia agua, o su solubilidad en diferentes solventes. Preferiblemente, el grupo de sustitución sobre cada anillo de benceno en el paraciclofano está en la posición para (Z^1) de los grupos P(Y^1Y^2) o P(Y^3Y^4).

Pueden estar presentes por lo menos entre uno y seis grupos sustituyentes en el paraciclofano sustituido (2). Mientras que cada anillo de benceno en la estructura del paraciclofano puede comprender tres grupos sustituyentes, en una forma de realización, cada anillo de benceno comprende uno o dos grupos sustituyentes de forma que $a + b + c + d + e + f = 1$ a 4, más preferiblemente $a + b + c + d + e + f = 1$ o 2. Más preferiblemente, cada anillo de benceno comprende solo un grupo de sustitución, es decir $a + b + c = 1$ y / o $d + e + f = 1$ y particularmente a y/o $d=1$.

En una forma de realización alternativa, $a + b + c + d + e + f = 0$. En este caso, el paraciclofano (2) está no sustituido y se conoce como ligando Phanephos. En una forma de realización, el paraciclofano (2) puede ser Phanephos o Xyl-Phanephos.

Las personas con experiencia en el arte han de comprender que cuando se representa un enantiómero de un paraciclofano de fórmula (2), el otro enantiómero está incluido dentro del alcance de la invención. También se incluyen las mezclas racémicas dentro del alcance de la invención.

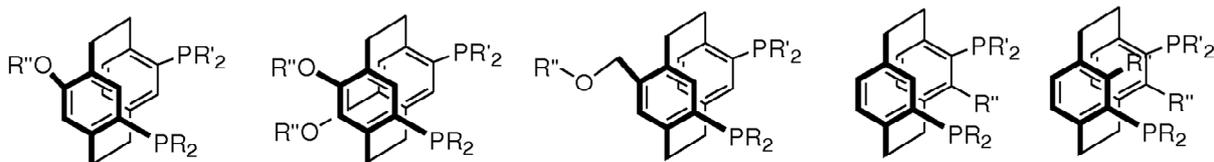
Los paraciclofanos adecuados para usar como ligandos incluyen, a título enunciativo no taxativo, a los siguientes:



en donde

R = Ph, Tol, Xyl, MeO-Xyl, MeO-Ph, *i*-Pr, *c*-Hex, *t*-Bu, 3,5-terbufenilo

R' = Ph, Tol, Xyl, MeO-Xyl, MeO-Ph, *i*-Pr, *c*-Hex, *t*-Bu, 3,5-terbufenilo



en donde

R, R' como en anterior

R'' = H, CH₂Ph, CH₃, *t*-Bu, *i*-Pr, Si(*t*-Bu)Me₂, Si(*i*-Pr)₃,

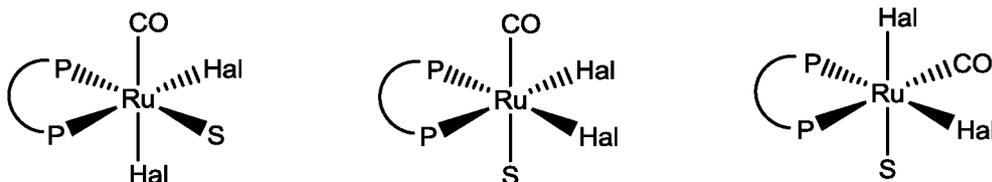
5 Los métodos para preparar el paraciclofano de fórmula (2) se describen en EP906322, EP1633762 y en Brown J, Rossen K, Knochel P, *Synthesis*, 2007, 24, 3877, los cuales se incorporan a la presente a modo de referencia en su totalidad para todos los propósitos. Los métodos incluyen reacciones de sustitución electrofílica (incluyendo reacciones de alquilación de Friedel Crafts y acilación), sustitución nucleofílica, y metalación-sustitución sobre un intermediario adecuado de paraciclofano. Como alternativa, el paraciclofano sustituido se puede construir por acoplamiento o dimerización de unidades de anillo de benceno sustituidas adecuadamente y funcionales mediante, por ejemplo, medios térmicos o fotoquímicos.

10 S es un ligando de solvente que se puede seleccionar del grupo que consiste en amidas (tales como dimetilformamida o dimetilacetamida), N-heterociclos (por ejemplo piridina), cetonas (tales como acetona, metiletil cetona), alcoholes (por ejemplo metanol, etanol, 1-propanol o 2-propanol), ésteres (tales como formato de etilo o acetato de etilo), solventes aromáticos (por ejemplo benceno, tolueno o un xileno), alcanos clorados (tales como diclorometano o cloroformo), ácido fórmico, dimetilsulfóxido y acetonitrilo. En una forma de realización preferida, el ligando de solvente S es dimetilformamida (DMF).

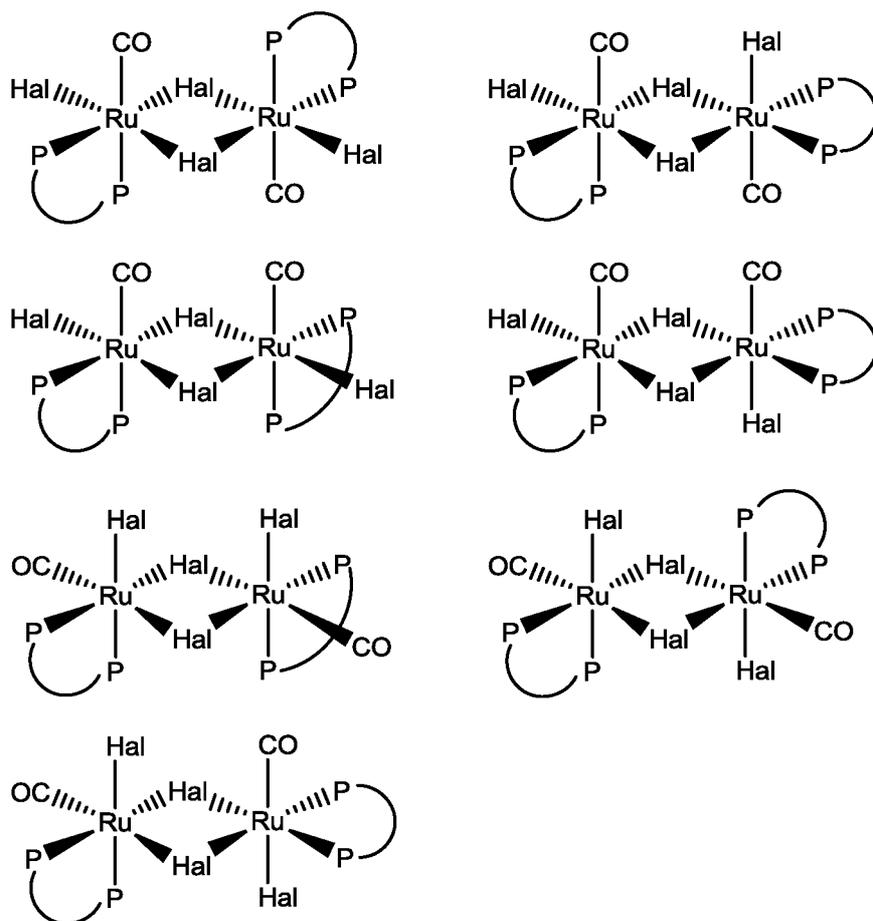
20 Sin estar limitados por la teoría, se cree que los ligandos forman una geometría molecular octaédrica o sustancialmente octaédrica alrededor de los iones de rutenio en los complejos de fórmulas (1a), (1b), (1c) y (1d). Por lo tanto, se incluyen a todos los isómeros de los complejos dentro del alcance de la invención, tales como los que se ilustran más adelante. Para mayor claridad, el ligando de paraciclofano L se representa como



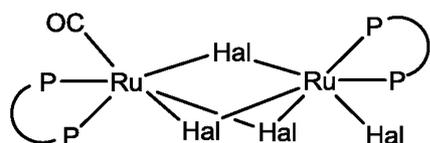
[Ru Hal₂ L CO S] (1a):



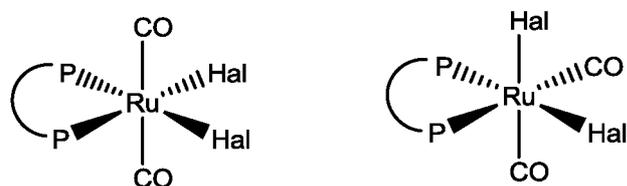
[Ru₂ Hal₄ L₂ (CO)₂] (1b):



5 $[Ru_2 Hal_4 L_2 CO]$ (1c):



$[Ru Hal_2 L (CO)_2]$ (1d):



10 Sin estar limitados por la teoría, se cree que los complejos de fórmulas (1b) y (1c) son diméricos, o sea que se unen dos especies de rutenio, que pueden ser iguales o diferentes. Con respecto a (1b), el complejo parece tener un puente de dos átomos de halógeno, mientras que (1c) tiene un puente de tres átomos de halógeno. El complejo (1c) también comprende un enlace CO individual.

15 En una forma de realización, el complejo de rutenio es un complejo de fórmula (1a). En una forma de realización preferida, el complejo de fórmula (1a) es un sólido que además comprende un solvente cocrystalizado. En esta forma de realización, el complejo de rutenio preferiblemente tiene la fórmula $[Ru Hal_2 L CO S].S'$, en donde S es un ligando de solvente, S' es el solvente cocrystalizado, y S y S' son en forma independiente iguales o diferentes. S' se puede seleccionar del grupo que se definió previamente con respecto al ligando de solvente S. En una forma de realización preferida, S y S' son iguales. En una forma de realización particularmente preferida, S y S' son dimetilformamida (DMF).

En otra forma de realización, el complejo de rutenio es un complejo de fórmula (1b).

En aún otra forma de realización, el complejo de rutenio es un complejo de fórmula (1c).

En otra forma de realización, el complejo de rutenio es un complejo de fórmula (1d).

5 En un aspecto, la presente invención provee un método para la preparación del complejo de rutenio de fórmula (1a) como se definió previamente, que comprende el paso de:

(a) hacer reaccionar $[\text{Ru Hal}_2 (\text{CO})_2]_n$ o $[\text{Ru Hal}_2 (\text{CO})_3]_2$ poliméricos con un ligando de paraciclofano de fórmula (2) en un solvente S para formar el complejo de fórmula (1a); o

(b) calentar el complejo de fórmula (1b) en un solvente S para formar el complejo de fórmula (1a); o

10 (c) hacer reaccionar $[\text{Ru} (\text{areno}) \text{Hal}_2]_2$ con un ligando de paraciclofano de fórmula (2) en un solvente S para formar el complejo de fórmula (1a), en donde por lo menos una porción del solvente S se descarbonila para formar CO.

15 En una forma de realización, el $[\text{Ru Hal}_2 (\text{CO})_2]_n$ polimérico es $[\text{Ru Cl}_2 (\text{CO})_2]_n$ polimérico. En otra forma de realización, el $[\text{Ru Hal}_2 (\text{CO})_3]_2$ es $[\text{Ru Cl}_2 (\text{CO})_3]_2$. El $[\text{Ru Cl}_2 (\text{CO})_2]_n$ polimérico y $[\text{Ru Cl}_2 (\text{CO})_3]_2$ pueden prepararse de acuerdo con Colton R., Farthing R., Aust, J. Chem., 1971, 24, 903, que se incorpora a la presente a modo de referencia en su totalidad para todos los propósitos.

20 Puede usarse cualquier proporción molar adecuada de $[\text{Ru Hal}_2 (\text{CO})_2]_n$ polimérico o $[\text{Ru Hal}_2 (\text{CO})_3]_2$:ligando de paraciclofano (2), por ejemplo la proporción molar puede ser entre aproximadamente 2,5:1 y aproximadamente 1:2,5, a pesar que en general se prefiere que la proporción molar sea de aproximadamente 1:1. En este caso, como el número de moles de $[\text{Ru Hal}_2 (\text{CO})_2]_n$ polimérico no puede determinarse fácilmente, la proporción molar se calcula como si el polímero consistiese solamente de especies monoméricas. Si se desea, la cantidad molar de ligando de paraciclofano (2) puede estar en exceso leve respecto a la cantidad molar de $[\text{Ru Hal}_2 (\text{CO})_2]_n$ polimérico o $[\text{Ru Hal}_2 (\text{CO})_3]_2$. Por ejemplo, la cantidad de ligando de paraciclofano (2) en la mezcla de reacción puede calcularse para proveer un exceso molar de hasta aproximadamente 10% respecto a la cantidad requerida para la reacción estequiométrica.

25 El $[\text{Ru Hal}_2 (\text{CO})_2]_n$ polimérico o $[\text{Ru Hal}_2 (\text{CO})_3]_2$, ligando de paraciclofano (2) y el solvente S pueden combinarse en cualquier orden. En una forma de realización, el $[\text{Ru Hal}_2 (\text{CO})_2]_n$ o $[\text{Ru Hal}_2 (\text{CO})_3]_2$ se combina con el paraciclofano (2) y el solvente S agregado. En otra forma de realización, el paraciclofano (2) se disuelve en el solvente S y el $[\text{Ru Hal}_2 (\text{CO})_2]_n$ o $[\text{Ru Hal}_2 (\text{CO})_3]_2$ agregado a la solución que contiene paraciclofano. Puede usarse cualquier cantidad adecuada del solvente S, y el solvente S puede seleccionarse del grupo definido precedentemente respecto al ligando solvente S.

30 Como alternativa, el complejo de fórmula (1a) puede prepararse por calentamiento del complejo de fórmula (1b) en el solvente S. Puede utilizarse cualquier cantidad adecuada del solvente S. En este caso, el complejo dimérico (1b) se disocia y el sitio de coordinación vacante es ocupado por una molécula de solvente S.

35 Como alternativa, el complejo de fórmula (1a) puede prepararse por reacción de $[\text{Ru} (\text{areno}) \text{Hal}_2]_2$ con el paraciclofano (2) en un solvente S, en donde por lo menos una porción del solvente S se descarbonila para formar CO. El solvente S, por lo tanto, actúa como la fuente del ligando CO. El solvente S puede seleccionarse del grupo que consiste en ácido fórmico, ésteres de ácido fórmico (tal como formiato de etilo) y amidas de ácido fórmico (tal como dimetilformamida). Preferiblemente, el solvente S es dimetilformamida.

40 Respecto a la preparación del complejo (1a) mediante el método del paso (c), la reacción puede calentarse a una temperatura tal que al menos una porción del solvente S se descarbonila para generar CO *in situ*. Cuando el solvente S es DMF, la temperatura puede seleccionarse del rango entre aproximadamente 110°C y aproximadamente $\leq 153^\circ\text{C}$ (es decir el punto de ebullición del solvente). En una forma de realización, la temperatura puede seleccionarse del rango entre aproximadamente 110°C y aproximadamente 130°C, por ejemplo, entre aproximadamente 110°C y aproximadamente 120°C. El tiempo en el cual la reacción se lleva a cabo no es significativo siempre que la reacción se lleve a cabo durante un periodo de tiempo suficiente para que el solvente S se descarbonile y permita que al menos parte del CO generado se coordine con el ion rutenio.

45 La proporción molar del material de partida rutenio:paraciclofano (2) en general es similar al paso (a) precedente y el $[\text{Ru} (\text{areno}) \text{Hal}_2]_2$, ligando de paraciclofano (2) y solvente S pueden combinarse en cualquier

orden adecuado. El $[\text{Ru}(\text{areno})\text{Hal}_2]_2$ puede ser $[\text{Ru}(\text{benceno})\text{Hal}_2]_2$ o $[\text{Ru}(\text{tolueno})\text{Hal}_2]_2$, preferiblemente $[\text{Ru}(\text{benceno})\text{Cl}_2]_2$.

5 Independientemente de si el complejo de fórmula (1a) se prepara mediante el método del paso (a), del paso (b) o del paso (c), la mezcla de reacción preferiblemente se calienta (según sea necesario) y opcionalmente se agita durante un periodo adecuado de tiempo a una temperatura menor que el punto de ebullición del solvente S. Opcionalmente, durante el curso de la reacción, pueden sacarse de la mezcla de reacción pequeñas cantidades del solvente S y de monóxido de carbono liberado. Si se desea, el progreso de la reacción puede monitorearse mediante el ensayo de muestras de la mezcla de reacción por RMN.

10 Al completarse la reacción, la solución del complejo (1a) en el solvente S puede usarse directamente, si la aplicación requiere o tolera dicho solvente. Como alternativa, el solvente S puede evaporarse bajo presión reducida y/o temperatura elevada, y secar el complejo (1a). El secado puede realizarse usando métodos conocidos, por ejemplo, a temperaturas en el rango de aproximadamente entre 10 y 80°C y preferiblemente aproximadamente entre 20 y 70°C por debajo de aproximadamente entre 1 y 30 mbar de vacío durante entre aproximadamente 30 minutos y aproximadamente 5 días.

15 Si se desea, el complejo de fórmula (1a) puede cristalizarse/recristalizarse una o más veces (por ejemplo 1, 2 o 3 veces) a partir de una combinación adecuada de solventes. Por ejemplo, el complejo (1a) puede disolverse en uno o más solventes que comprenden un alcano clorado (tal como diclorometano (DCM)), un éter (por ejemplo, metil ter-butil éter (MTBE)) o un solvente aromático (tal como tolueno) y precipitarse usando un antisolvente que comprende un alcano (tal como hexano). Como se usa en la presente, el término antisolvente se refiere a un solvente en donde el producto deseado (es decir, el producto que se está cristalizando o recristalizando) es insoluble o esencialmente insoluble; por lo tanto la función de un antisolvente es reducir la solubilidad del producto en la mezcla del solvente y mejorar el rendimiento de los cristales precipitados recuperados de esa manera. La cantidad empleada de antisolvente preferiblemente es suficiente para provocar la precipitación de por lo menos la mayor parte del complejo (1a) presente en la mezcla de reacción. Las combinaciones adecuadas de solvente/antisolvente incluyen a título enunciativo no taxativo DCM/hexano, MTBE/hexano, MTBE/DCM/hexano. Como alternativa o adicionalmente, el complejo (1a) puede cristalizarse/recristalizarse a partir de una combinación de solventes en el cual es soluble el complejo. Los solventes adecuados incluyen solventes aromáticos (tales como tolueno) y éteres (por ejemplo acetato de etilo). Una combinación adecuada de solventes incluye tolueno/acetato de etilo.

30 En aún otro aspecto, la presente invención provee un método para la preparación del complejo de rutenio de fórmula (1b) como se definió precedentemente, que comprende el paso de hacer reaccionar $[\text{Ru}(\text{Hal})_2\text{CO}(\text{H}_2\text{O})]_n$ polimérico con el ligando paraciclofano de fórmula (2) en una mezcla de solventes que comprende por lo menos un alcohol y alcano clorado para formar el complejo de fórmula (1b).

35 El $[\text{Ru}(\text{Hal})_2\text{CO}(\text{H}_2\text{O})]_n$ polimérico puede prepararse de acuerdo con el procedimiento provisto en Colton R., Farthing R., Aust, J. Chem., 1971, 24, 903. Preferiblemente, el $[\text{Ru}(\text{Hal})_2\text{CO}(\text{H}_2\text{O})]_n$ polimérico es $[\text{RuCl}_2\text{CO}(\text{H}_2\text{O})]_n$ polimérico.

El solvente se selecciona de por lo menos un alcohol y alcano clorado. Los ejemplos de alcoholes adecuados y alcanos clorados se describen precedentemente en relación al solvente S. En una forma de realización, un alcohol preferido es metanol. En otra forma de realización, un alcano clorado preferido es DCM.

40 El $[\text{Ru}(\text{Hal})_2\text{CO}(\text{H}_2\text{O})]_n$ polimérico, paraciclofano (2) y solventes pueden combinarse en cualquier orden adecuado. En una forma de realización, el $[\text{Ru}(\text{Hal})_2\text{CO}(\text{H}_2\text{O})]_n$ polimérico puede disolverse en el alcohol y el paraciclofano (2) puede disolverse en el alcano clorado. Las dos soluciones pueden combinarse luego y hacerlas reaccionar para formar el complejo (1b). Puede usarse cualquier cantidad de solvente con la condición de que el $[\text{Ru}(\text{Hal})_2\text{CO}(\text{H}_2\text{O})]_n$ polimérico y el paraciclofano se disuelvan lo suficientemente.

45 La proporción molar del material de partida de rutenio:ligando de paraciclofano (2) en general es similar a la que se describe precedentemente respecto al complejo (1a). Debido a que el número de moles de $[\text{Ru}(\text{Hal})_2\text{CO}(\text{H}_2\text{O})]_n$ no puede determinarse fácilmente, la proporción molar se calcula como si el polímero consistiese solamente de especies monoméricas. El uso directo del complejo (1b) en la mezcla de solvente y/o el método para evaporar y secar el complejo (1b) en general son similares a lo que se describe precedentemente en relación al complejo (1a).

50 En aún otro aspecto, la presente invención provee un método para la preparación del complejo de rutenio de fórmula (1c) como se definió precedentemente, que comprende los pasos de:

(a) hacer reaccionar $[\text{Ru}(\text{areno})\text{Hal}_2]_2$ con el ligando de paraciclofano de fórmula (2) en un solvente S;
y

(b) hacer reaccionar el producto del paso (a) con un complejo de rutenio de fórmula (1a) en un solvente S para formar el complejo de rutenio de fórmula (1c).

5 El complejo (1c) se prepara mediante una reacción de dos pasos. En lo que refiere al paso (a), el $[\text{Ru}(\text{areno})\text{Hal}_2]_2$ puede ser $[\text{Ru}(\text{benceno})\text{Hal}_2]_2$ o $[\text{Ru}(\text{tolueno})\text{Hal}_2]_2$, preferiblemente $[\text{Ru}(\text{benceno})\text{Cl}_2]_2$. En una forma de realización, el solvente S preferiblemente es dimetilformamida.

La proporción molar del $[\text{Ru}(\text{areno})\text{Hal}_2]_2$:paraciclofano (2), el orden en el cual se combinan el $[\text{Ru}(\text{areno})\text{Hal}_2]_2$, paraciclofano (2) y solvente S y/o el método para calentar en general son similares a lo que se describen precedentemente respecto al complejo de fórmula (1a).

10 Después de un lapso adecuado, se agrega un complejo de fórmula (1a) a la mezcla de reacción y la reacción se agita y se calienta adicionalmente. La solución del complejo (1c) en el solvente S puede usarse luego directamente o el solvente S puede evaporarse y el complejo (1c) secarse y, si se desea, cristalizarse/recristalizarse de la manera que se describe precedentemente respecto al complejo (1a). En una forma de realización, la combinación de solvente/antisolvente comprende DCM/hexano.

15 En otro aspecto, la presente invención provee un proceso para la preparación del complejo de rutenio de fórmula (1d) como se definió precedentemente, que comprende el paso de hacer reaccionar $[\text{RuHal}_2(\text{CO})_2]_n$ polimérico con el ligando paraciclofano de fórmula (2) en el solvente S para formar el complejo de fórmula (1d).

20 El $[\text{RuHal}_2(\text{CO})_2]_n$ polimérico preferido, la proporción molar del material de partida de rutenio:paraciclofano (2), el orden en el cual se combinan el material de partida de rutenio, paraciclofano (2) y solvente S, el método para calentar, el método para evaporar y/o secar el complejo (1d) en general son similares a los que se describen precedentemente respecto al complejo de fórmula (1a).

Se prefiere que todos los pasos en la preparación y aislamiento de los complejos de fórmulas (1a), (1b), (1c) y (1d) se realicen en una atmósfera inerte (por ejemplo nitrógeno o argón).

25 Los complejos de rutenio de fórmula (1a), (1b), (1c) o (1d) son útiles en una variedad de transformaciones químicas, tales como isomerización, hidrogenación, hidrogenación por transferencia, reacciones de hidroformilación o carbonilación.

La invención se ilustrará adicionalmente por referencia a los siguientes ejemplos no limitantes.

EJEMPLOS

30 Todas las preparaciones en presencia del ligando de paraciclofano (2) se llevaron a cabo en condiciones inertes usando nitrógeno o argón de alta pureza.

Ejemplo 1

Dímeros de $[\text{RuCl}_2(\text{S})\text{-PhanephosCO}]$

35 Se preparó $[\text{RuCl}_2\text{CO}(\text{H}_2\text{O})]_n$ polimérico de acuerdo con Colton R., Farthing R, Aust. J. Chem. 1971, 24, 903: A 1,62 ml de una solución de clorhidrato de RuCl_3 (ensayo de metal Ru 19,23 % en peso, 5 mmoles de RuCl_3) se agregaron 20 ml de ácido clorhídrico 37 % y 20 ml de ácido fórmico > 98% y la solución de color rojo oscuro se calentó a reflujo (baño de aceite a 135°C) hasta que el color cambió a verde. Esta solución se evaporó a 10 mbar y se calentó a entre 60 y 70°C. Se obtuvo un sólido cristalino negro que contenía $[\text{RuCl}_2\text{CO}(\text{H}_2\text{O})]_n$ polimérico.

40 Se disolvieron 350 mg del sólido cristalino negro en 5 ml de MeOH. A la solución se agregaron 577 mg de (S)-Phanephos (1 mmol) en 15 ml de diclorometano. La mezcla inicialmente verde se transformó rápidamente en amarilla y los solventes se evaporaron y el residuo amarillo se secó a 5 mbar, 40°C durante 1 hora. Los dímeros $[\text{RuCl}_2(\text{S})\text{-PhanephosCO}]$ se observaron mediante $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (en CDCl_3): 38,6 ppm (d), 8,0 ppm (d), y 32,5 ppm (d), 21,2 ppm (d).

Ejemplo 2

45 Dímeros $[\text{RuCl}_2(\text{R})\text{-Xyl-PhanephosCO}]$

5 Se disolvieron 175 mg del sólido cristalino negro que contenía $[\text{RuCl}_2 \text{ CO} (\text{H}_2\text{O})]_n$ polimérico del Ejemplo 1 en 3 ml de MeOH. A la solución se agregaron 345 mg de (R)-Xyl-Phanephos (0,5 mmol) en 15 ml de diclorometano. La mezcla inicialmente verde se transformó rápidamente a amarilla. Los solventes se evaporaron y el residuo amarillo se secó a 5 mbar, 40°C durante 1 hora. Los dímeros $[\text{RuCl}_2 (\text{R})\text{-Xyl-Phanephos CO}]$ se observaron mediante $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (en CDCl_3): 38,9 ppm (d), 7,5 ppm (d), y 32,3 ppm (d), 21,0 ppm (d).

Ejemplo 3

Complejo $[\text{RuCl}_2 (\text{R})\text{-Xyl-Phanephos CO DMF}]$

Se preparó $[\text{RuCl}_2 (\text{CO})_2]_n$ polimérico de acuerdo con Colton R., Farthing R, Aust. J. Chem. 1971, 24, 903:

10 A 1,62 ml de una solución de clorhidrato de RuCl_3 (ensayo de metal Ru 19,23 % en peso, 5 mmoles de RuCl_3) se agregaron 20 ml de ácido clorhídrico 37 % y 20 ml de ácido fórmico > 98% y la solución de color rojo oscuro se calentó a reflujo (baño de aceite a 135°C) hasta que el color cambió a verde y luego naranja. Esta solución se evaporó a 10 mbar y se calentó a entre 60 y 70 °C. Se obtuvo el $[\text{RuCl}_2 (\text{CO})_2]_n$ polimérico como un sólido cristalino naranja brillante.

15 Se combinaron 114 mg de $[\text{RuCl}_2 (\text{CO})_2]_n$ con 345 mg de (R)-Xyl-Phanephos (0,5 mmol) y 15 ml de DMF. La mezcla se calentó en un baño de aceite a 116°C durante 120 minutos y se extrajeron pequeñas cantidades de DMF cada 20 minutos. Luego se evaporó la DMF a 116°C y 40 mbar y se secó el residuo. Además del complejo $[\text{RuCl}_2 (\text{R})\text{-Xyl-Phanephos CO DMF}]$ con resonancias de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN a 39,0 ppm (d) y 36,25 ppm (d), se obtuvo otro isómero de $[\text{RuCl}_2 \text{ CO} (\text{R})\text{-Xyl-Phanephos DMF}]$ con resonancias de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN a 43,1 ppm (d), 38,0 ppm (d).

Ejemplo 4

Complejo $[\text{RuCl}_2 (\text{S})\text{-Phanephos CO DMF}]$

25 Se preparó $[\text{RuCl}_2 (\text{CO})_3]_2$ de acuerdo con Colton R., Farthing R, Aust. J. Chem. 1971, 24, 903: a 1,62 ml de una solución de clorhidrato de RuCl_3 (ensayo de metal Ru 19,23 % en peso, 5 mmoles de RuCl_3) se agregaron 20 ml de ácido clorhídrico 37 % y 20 ml de ácido fórmico > 98% y la solución de color rojo oscuro se calentó a reflujo (baño de aceite a 135°C) hasta que el color cambió a verde, luego a naranja y finalmente a amarillo pálido. Esta solución se evaporó a 10 mbar y se calentó a entre 60 y 70 °C. Se obtuvo $[\text{RuCl}_2 (\text{CO})_3]_2$ de color amarillo pálido como un sólido cristalino.

30 Se agregaron 256 mg de $[\text{RuCl}_2 (\text{CO})_3]_2$ tal como se obtuvo precedentemente como un sólido a una solución de 577 mg de (S)-Phanephos (1 mmol) en 15 ml de DMF. La mezcla se calentó en un baño de aceite a 116°C durante 120 minutos. Luego se extrajo aproximadamente 1 ml de DMF y una pequeña muestra de la solución se agregó a CDCl_3 en un tubo de RMN. El ensayo de esta muestra dio una mezcla que contenía dímeros $[\text{RuCl}_2 (\text{S})\text{-Phanephos CO}]$ con resonancias de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN a 38,6 ppm (d), 8,0 ppm (d) y 32,5 ppm (d), 21,2 ppm (d) y un isómero del complejo $[\text{RuCl}_2 (\text{S})\text{-Phanephos CO DMF}]$ con resonancias de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN a 39,8 ppm (d) y 36,7 ppm (d).

40 La solución en DMF se calienta adicionalmente durante siete horas, con aproximadamente 1 ml de DMF extraído cada 2 horas. La solución luego se enfrió a temperatura ambiente y se evaporó la DMF a 5 mbar, 60°C y el residuo amarillo se secó durante 1 hora. El producto se analizó mediante $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN en CDCl_3 y mostró que era el isómero del complejo $[\text{RuCl}_2 (\text{S})\text{-Phanephos CO DMF}]$ con resonancias de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN a 39,8 ppm (d) y 36,7 ppm (d).

Se obtuvo el mismo producto cuando se calentaron 228 mg de $[\text{RuCl}_2 (\text{CO})_2]_n$ con 577 mg de (S)-Phanephos (1 mmol) en 15 ml de DMF en un baño de aceite a 116°C durante dos horas y luego se extrajo. Durante los 30 minutos iniciales de la reacción, se observó un compuesto consistente con un isómero de $[\text{RuCl}_2 (\text{S})\text{-Phanephos CO}]_2$ $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN en CDCl_3 13,5 ppm (s).

45 Ejemplo 5

Complejo $[\text{RuCl}_2 (\text{S})\text{-Phanephos CO DMF}]$

Se combinaron 1,154 g de (S)-Phanephos (2 mmol) y 0,5 g (1 mmol) de $[\text{Ru}(\text{benceno})\text{Cl}_2]_2$ en un frasco de Schlenk de 80 mL y se mezclaron con 20 ml de dimetilformamida (DMF). La mezcla se agitó vigorosamente y se calentó a 120°C (baño de aceite). Después de 19 horas se enfrió la mezcla de reacción y la solución de

color rojo transparente se concentró por destilación usando un evaporador rotatorio (60°C, entre 20 y 30 mbar). El residuo marrón se secó (60°C, 5 mbar) durante 30 minutos. Un análisis mediante $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN del producto seco en CDCl_3 dio 80 % de un complejo $[\text{RuCl}_2(\text{S})\text{-Phanephos CO DMF}]$ con resonancias de 39,8 ppm (d) y 36,7 ppm (d) y 20 % de un segundo compuesto con resonancias de 41,1 ppm (d), 29,4 ppm (d).

- 5 Con la recristalización a partir de diclorometano y hexano se obtuvo una mezcla de isómeros de $[\text{RuCl}_2 \text{ CO}(\text{S})\text{-Phanephos DMF}]$ con resonancias $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN a 42,1 ppm (d), 37,5 ppm (d), 41,8 ppm (d), 36,0 ppm (d), 39,8 ppm (d), 36,7 ppm (d) y el segundo compuesto con desplazamientos de 41,1 ppm (d), 29,4 ppm (d) desapareció.

Ejemplo 6

10 Complejo $[\text{Ru Cl}_2(\text{R})\text{-Xyl-Phanephos CO DMF}]$

Se combinaron 660 mg (0,958 mmol) de (R)-Xyl-Phanephos y 228 mg (0,456 mmol) de $[\text{Ru}(\text{benceno})\text{Cl}_2]_2$ en un frasco de Schlenk de 50 ml y se mezclaron con 10 ml de dimetilformamida (DMF). La mezcla se agitó vigorosamente y se calentó a 110°C (baño de aceite). Después de 17 horas la mezcla de reacción se enfrió y se concentró la solución de color rojo transparente por destilación usando un evaporador rotatorio (70°C, entre 20 y 30 mbar). El residuo marrón se secó (70°C, 5 mbar) durante 30 minutos. El análisis mediante $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN del producto seco en CDCl_3 mostró la formación de $[\text{RuCl}_2(\text{R})\text{-Xyl-Phanephos CO DMF}]$ con desplazamientos en $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (en CDCl_3) de 39,0 ppm (d) y 36,25 ppm (d).

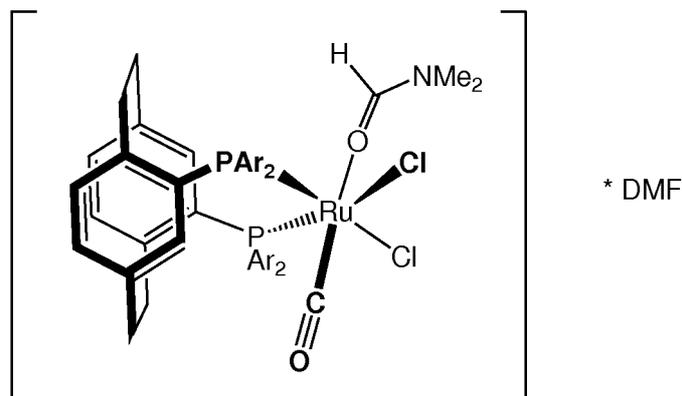
El agregado de 15 ml de metil ter-butil éter (MTBE) y 30 ml de hexano a una solución del producto en crudo en 5 ml de diclorometano (DCM) a 0°C produjo un precipitado que se aisló mediante filtración y se secó. El producto purificado mostró desplazamientos en $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (en CDCl_3) de 39,0 ppm (d) y 36,25 ppm (d) y tuvo absorciones en IR a 1947 cm^{-1} (CO) y 1674 (CHO, DMF coordinada).

Ejemplo 7

Complejo $[\text{Ru Cl}_2(\text{R})\text{-Xyl-Phanephos CO DMF}]$

El Ejemplo 6 se repitió comenzando a partir de 2,89 g (4 mmol) de (R)-Xyl-Phanephos y 1,0 g (2 mmol) de $[\text{Ru}(\text{benceno})\text{Cl}_2]_2$ en un frasco de Schlenk de 250 ml usando 40 mL de dimetilformamida (DMF). El producto obtenido después de la cristalización a partir de MTBE / DCM / hexano se analizó mediante análisis por $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN en CDCl_3 . Se obtuvo una mezcla que contenía 90 % del complejo $[\text{RuCl}_2(\text{R})\text{-Xyl-Phanephos CO DMF}]$ con desplazamientos de 39,0 ppm (d) y 36,25 ppm (d) y 10 % de un segundo isómero con desplazamientos de 42,7 ppm (d), 29,8 ppm (d).

30 La difracción de rayos X de cristal único de una especie de cristal obtenida a partir de una solución de tolueno/acetato de etilo mostró que el compuesto principal tenía la estructura que se muestra.



Los cristales retenidos se disolvieron en CDCl_3 y se analizaron mediante $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN y mostraron que tenían las resonancias del complejo principal de $[\text{RuCl}_2(\text{R})\text{-Xyl-Phanephos CO DMF}]$ con desplazamientos de 39,0 ppm (d) y 36,25 ppm. Además, hubo un 10 % de otro isómero de $[\text{RuCl}_2 \text{ CO}(\text{R})\text{-Xyl-Phanephos DMF}]$ con resonancias de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN a 43,1 ppm (d), 38,0 ppm (d).

Ejemplo 8

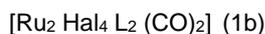
[Ru (S)-Phanephos CO] μ Cl₃ [Ru Cl (S)-Phanephos]

5 Se combinaron 577 mg de (S)-Phanephos (1 mmol) y 250 mg (0,5 mmol) de [Ru(benceno)Cl₂]₂ en un frasco de Schlenk de 80 ml y se mezclaron con 20 ml de dimetilformamida (DMF). La mezcla se agitó vigorosamente y se calentó a 100°C (baño de aceite) durante 4 horas. A esta solución se agregaron 920 mg de la mezcla de producto obtenida en el Ejemplo 5. La solución se agitó durante otros 10 minutos a 100°C (baño de aceite) y luego se evaporó la DMF a 5 mbar, 60°C. Se obtuvo un sólido de color beige, el cual se recristalizó dos veces a partir de diclorometano / hexano.

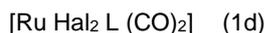
10 A diferencia de los complejos [RuCl₂ (S)-Phanephos CO DMF] obtenidos en el Ejemplo 5, la ³¹P{¹H} RMN en CDCl₃ de los productos no cambió con resonancias a 39,9 ppm (d), 36,9 ppm (d) y 39,0 ppm (d), 36,4 ppm (d). Los licores madre extraídos de diclorometano / hexano contenían el mismo compuesto. Las soluciones del producto en diclorometano y CDCl₃ se calentaron durante 15 horas a 40°C sin cambio. Se obtuvo el dímero monocarbonilo [Ru (S)-Phanephos CO] μ Cl₃ [RuCl (S)-Phanephos].

REIVINDICACIONES

1. Un complejo de rutenio de fórmula (1a), (1b), (1c) o (1d):



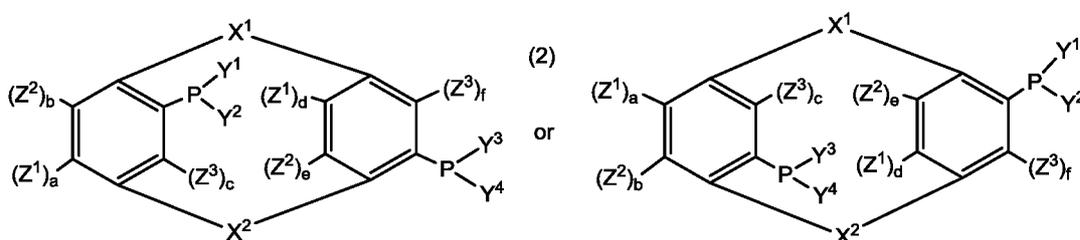
5 $[\text{Ru}_2 \text{ Hal}_4 \text{ L}_2 \text{ CO}] (1c)$



en donde:

Hal es un ligando de halógeno,

L es un ligando de paraciclofano sustituido o no sustituido de fórmula (2):



10

en donde X^1 y X^2 son grupos conectores que comprenden entre 2 y 4 átomos de carbono,

cada uno de Y^1 , Y^2 , Y^3 e Y^4 se selecciona en forma independiente del grupo que consiste en alquilo sustituido o no sustituido, cicloalquilo sustituido o no sustituido, arilo sustituido o no sustituido y heteroarilo sustituido o no sustituido ,

15 Z^1 , Z^2 y Z^3 son iguales o diferentes y son grupos sustituyentes que opcionalmente contienen grupos funcionales,

a, b, c, d, e y f son los números enteros 0 o 1 y $a + b + c + d + e + f = 0$ a 6;

CO es un ligando de carbonilo; y

S es un ligando de solvente.

20 2. Un complejo de rutenio de acuerdo a la reivindicación 1 en donde X^1 y X^2 son ambos $-\text{C}_2\text{H}_4-$.

3. Un complejo de rutenio de acuerdo a la reivindicación 1 o reivindicación 2, en donde cada Y^1 , Y^2 , Y^3 e Y^4 se selecciona independientemente del grupo que consiste en metilo, etilo, propilo, iso-propilo, butilo, iso-butilo, sec-butilo, ter-butilo, fenilo, naftilo, antracilo, 4-metilfenilo, 3,5-dimetilfenilo, 4-metoxifenilo, 4-metoxi-3,5-dimetilfenilo, 4-metoxi-3,5- diisopropilfenilo, 4-metoxi-3,5-diterbutilfenilo, 3,5-diisopropilfenilo, 3,5-diterbutilfenilo, 4-dimetilamino-3,5-dimetilfenilo, 4-dimetilamino-3,5-diisopropilfenilo, 4-dimetilamino-3,5-diterbutilfenilo y fluorenilo.

25

4. Un complejo de rutenio de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde Z^1 , Z^2 y Z^3 son grupos sustituyentes independientes que se seleccionan de los grupos C_1 - C_{30} alquilo o fenilo ramificados o lineales, naftilo o antracilo.

30 5. Un complejo de rutenio de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 en donde Z^1 , Z^2 o Z^3 son en forma independiente grupos sustituyentes que comprenden uno o más grupos funcionales que se seleccionan de haluro, hidroxilo, alcoxilo, sililoxilo, aralquilo, carbonilo, carboxilo, anhídrido, metacrilato, epóxido, vinilo, nitrilo, nitro, sulfato, sulfonilo, mercapto, sulfuro, amino, amina, imina, amida e imida.

6. Un complejo de rutenio de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde $a + b + c + d + e + f = 1$ o 2.
7. Un complejo de rutenio de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde $a + b + c = 1$ y / o $d + e + f = 1$.
- 5 8. Un complejo de rutenio de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde $a + b + c + d + e + f = 0$.
9. Un complejo de rutenio de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde S es un ligando de solvente que se selecciona del grupo que consiste en amidas, N-heterociclos, cetonas, alcoholes, ésteres, solventes aromáticos, alcanos clorados, ácido fórmico, dimetilsulfóxido y acetonitrilo.
- 10 10. Un complejo de rutenio de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde el complejo de fórmula (1a) es un sólido y además comprende un solvente cocrystalizado.
11. Un método para la preparación de un complejo de rutenio de fórmula (1a) de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que comprende el paso de:
- 15 (a) hacer reaccionar $[\text{Ru Hal}_2 (\text{CO})_2]_n$ o $[\text{Ru Hal}_2 (\text{CO})_3]_2$ polimérico con un ligando de paraciclofano de fórmula (2) en un solvente S para formar el complejo de fórmula (1a); o
- (b) calentar un complejo de fórmula (1b) en un solvente S para formar el complejo de fórmula (1a); o
- (c) hacer reaccionar $[\text{Ru} (\text{areno}) \text{Hal}_2]_2$ con un ligando de paraciclofano de fórmula (2) en un solvente S para formar el complejo de fórmula (1a), en donde por lo menos una porción del solvente S se descarbonila para formar CO.
- 20 12. Un método para la preparación del complejo de rutenio de fórmula (1b) de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende el paso de hacer reaccionar $[\text{Ru} (\text{Hal})_2 \text{CO} (\text{H}_2\text{O})]_n$ polimérico con un ligando de paraciclofano de fórmula (2) en una mezcla de solventes que comprende por lo menos un alcohol y alcano clorado para formar el complejo de fórmula (1b).
- 25 13. Un método para la preparación del complejo de rutenio de fórmula (1c) de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende los pasos de:
- (a) hacer reaccionar $[\text{Ru} (\text{areno}) \text{Hal}_2]_2$ con un ligando de paraciclofano de fórmula (2) en un solvente S; y
- (b) hacer reaccionar el producto del paso (a) con un complejo de rutenio de fórmula (1a) en un solvente S para formar el complejo de rutenio de fórmula (1c).
- 30 14. Un método para la preparación del complejo de rutenio de fórmula (1d) de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende el paso de hacer reaccionar $[\text{Ru Hal}_2 (\text{CO})_2]_n$ polimérico con un ligando de paraciclofano de fórmula (2) en un solvente S para formar el complejo de fórmula (1d).
15. El uso del complejo de rutenio de fórmula (1a), (1b), (1c) o (1d) en reacciones de isomerización, hidrogenación, hidrogenación de transferencia, hidroformilación o carbonilación.