

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 624 265**

51 Int. Cl.:

<b>C07C 29/145</b>	(2006.01)	<b>C07C 35/06</b>	(2006.01)
<b>C07C 31/125</b>	(2006.01)	<b>C07C 35/08</b>	(2006.01)
<b>C07C 33/02</b>	(2006.01)	<b>C07C 35/23</b>	(2006.01)
<b>C07C 33/025</b>	(2006.01)	<b>C07C 35/36</b>	(2006.01)
<b>C07C 33/14</b>	(2006.01)	<b>C07C 323/32</b>	(2006.01)
<b>C07C 33/18</b>	(2006.01)	<b>C07C 323/45</b>	(2006.01)
<b>C07C 33/20</b>	(2006.01)	<b>C07D 307/44</b>	(2006.01)
<b>C07C 33/22</b>	(2006.01)	<b>C07D 317/54</b>	(2006.01)
<b>C07C 33/30</b>	(2006.01)	<b>C07F 15/00</b>	(2006.01)
<b>C07C 33/34</b>	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.12.2011 PCT/EP2011/073223**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **28.06.2012 WO12084810**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.12.2011 E 11811015 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.02.2017 EP 2655303**

54 Título: **Hidrogenación de grupos ésteres o carbonilo con complejos de rutenio basados en amino/imino-tioéter tetradentados**

30 Prioridad:

**21.12.2010 EP 10196140**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**13.07.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SANTORO, FRANCESCO;  
SAUDAN, LIONEL y  
SAUDAN, CHRISTOPHE**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 624 265 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

Hidrogenación de grupos ésteres o carbonilo con complejos de rutenio basados en amino/imino-tioéter tetradentados

**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere al campo de la hidrogenación catalítica y, más particularmente, al uso de los catalizadores de rutenio específicos, o pre-catalizadores, en procedimientos de hidrogenación para la reducción de cetonas o aldehídos en los alcoholes correspondientes.

**Antecedentes de la invención**

10 La reducción del enlace C=O es un grupo funcional cetona o aldehído al alcohol correspondiente es una de las reacciones fundamentales en química orgánica, y se usa en un gran número de procedimientos químicos. En general, se conocen tres clases de procedimientos para lograr una transformación tal:

- a) procedimientos de hidruro, en los que se usa una sal de hidruro de sililo o de metal, tal como  $\text{LiAlH}_4$ , o PMHS (polimetilhidrosiloxano);
- b) procedimientos de transferencia de hidrógeno, en los que se usa un donador de hidrógeno (tal como  $\text{HCOOH}$  o  $^1\text{PrOH}$ );
- 15 c) procedimientos de hidrogenación directa, en los que se usa hidrógeno molecular.

20 Desde un punto de vista práctico, los procedimientos de hidrogenación son más atractivos en comparación con los procedimientos de hidruro, o a la transferencia de hidrógeno, ya que pueden ejecutarse utilizando pequeñas cantidades de catalizador (típicamente 10 a 1000 ppm con relación al sustrato), no requieren el uso de hidruros altamente reactivos y costosos o condiciones de alta diluciones, y no generan cantidades importantes de desechos acuosos. Además, los procedimientos de hidrogenación directa son aún más deseables ya que estos pueden llevarse a cabo en presencia de pequeñas cantidades o incluso en ausencia de disolvente.

25 Uno de los elementos principales y que caracterizan a los procedimientos de hidrogenación directa es el catalizador o el sistema catalítico que se usa para activar el hidrógeno molecular para promover la reducción. El desarrollo de los catalizadores útiles o los sistemas catalíticos para la hidrogenación de un grupo funcional cetona, aldehído o éster representa una tarea importante, difícil, e impredecible en la química.

30 Al mejor de nuestro conocimiento, la mayoría de los catalizadores de rutenio eficientes o los sistemas catalíticos que se sabe realizan hidrogenaciones directas, están basadas en complejos que contienen ligandos que poseen al menos un átomo de fósforo de coordinación, teniendo los mejores sistemas una esfera de coordinación de  $\text{P}_2\text{N}_2$ . Los ejemplos típicos son el tipo (PP)(NN) (véanse EP 0901997 y EP 1813621 para las cetonas y aldehídos, o más recientemente el documento WO08/065588 para los ésteres), o del tipo (PN)(PN)/( $\text{P}_2\text{N}_2$ ) (véanse los documentos WO02/022526 o WO02/40155).

35 Sin embargo, tales catalizadores sufren del hecho de que la síntesis de los ligandos que contienen fósforo son tediosas, éstas a menudo requieren el uso de oxígeno y condiciones libres de agua, y generan cantidades importantes de desechos. Lo más importante, las fosfinas pueden ser fácilmente oxidadas y su sensibilidad hacia el oxígeno es a menudo transmitida a los complejos correspondientes con las consecuencias dañinas para las actividades catalíticas. Estos ligandos que contienen fósforo son en general costosos.

Es por lo tanto deseable tener catalizadores que posean ligandos libres de fósforo (ver Yan-Mei He, y col. Org. Biomol. Chem., 2010, 8, 2497).

40 Algunos catalizadores libres de fósforo se conocen de la técnica anterior, [Andersson, JACS 2005, 127, 15083 ( $\text{RuCp}$  o  $\text{Cp}^*$ ); Ikariya, Organometallics 2001, 20, 379 ( $\text{RuCp}^*$ ); Shvo, Organometallics 1985, 4, 1459 ( $\text{Ru-ciclopentadienona}$ ); Chaudret, J. Mol. Catal. A. Chem. 1995, 98, L5 ( $\text{Ru-Pyrazolyborane}$ )]. Sin embargo, estos sistemas son todos complejos de medio sándwich de ciclopentadienilo organometálico o contienen ligandos isolobales (tales como los ligandos de boro-tripodal) y por lo tanto padecen ser costosos, sensibles a las condiciones externas y tienen una capacidad muy limitada, si la tienen, de derivatizarse con el fin de afinar la selectividad o la reactividad.

45 En vista de lo anterior, existe una necesidad de los procedimientos de hidrogenación directa utilizando catalizadores o pre-catalizadores que posean ligandos libres de fósforo que sean más baratos y más manejables y que puedan proporcionar una diversidad estructural mayor para permitir una afinación directa de las propiedades estéricas y electrónicas del catalizador.

50 Los presentes inventores han descubierto ahora que los complejos de Ru que tienen el centro metálico coordinado por dos átomos de nitrógeno y dos átomos de azufre (es decir, ligandos tetradentados sin átomos de fósforo de coordinación) pueden utilizarse como catalizador o pre-catalizador en la hidrogenación directa de los grupos cetona o aldehído. Estos ligandos son baratos, mucho menos sensibles hacia la oxidación que las fosfinas y permiten una mayor diversidad estructural. Al mejor de nuestro conocimiento, no existe reporte o sugerencia en la técnica anterior

de la presente invención.

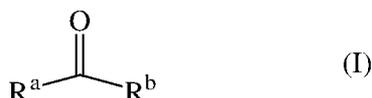
De hecho, los únicos ejemplos de reducción del grupo cetona o aldehído en el alcohol correspondiente por medio de los complejos que tienen el centro metálico coordinado por átomos de nitrógeno y átomos de azufre, se informan en el documento WO 01/23088. Sin embargo, en el documento el número de ligandos de coordinación es desconocido y éste describe únicamente un procedimiento de transferencia de hidrógeno que es fundamentalmente diferente de una hidrogenación directa de acuerdo con la invención (siendo el agente reductor completamente diferente).

### Descripción de la invención

Con el fin de superar los problemas anteriormente mencionados, la presente invención se refiere a procedimientos para la reducción por hidrogenación, utilizando H<sub>2</sub> molecular, de un sustrato C<sub>3</sub>-C<sub>70</sub> que contiene uno, dos o tres grupos funcionales cetonas y/o aldehídos dentro del alcohol correspondiente, caracterizado porque dicho procedimiento se lleva a cabo en presencia de al menos una base y al menos un catalizador o pre-catalizador en forma de un complejo de rutenio C<sub>8</sub>-C<sub>56</sub> que comprende en la esfera de coordinación un ligando tetradentado (L4) que coordina el rutenio con:

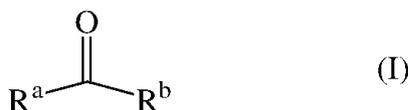
- dos átomos de nitrógeno, cada uno en forma de una amina primaria o secundaria (es decir, un grupo NH<sub>2</sub> o NH) o grupos funcionales N-alkil-imina (es decir, un grupo C=N), y
- dos átomos de azufre, cada uno en forma de grupos funcionales tioéter.

De acuerdo con una realización particular de la invención, el sustrato puede ser un compuesto C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>, en particular de fórmula (I)



en la que R<sup>a</sup> representa un átomo de hidrógeno o un grupo R<sup>b</sup>; y R<sup>b</sup> representa un grupo hidrocarburo C<sub>1</sub>-C<sub>29</sub> opcionalmente sustituido y que comprende opcionalmente uno o dos grupos carbonilo, un grupo hidrocarburo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> sustituido con un heterociclo C<sub>3-8</sub> (aromático o no) que comprende uno o dos átomos seleccionados entre azufre, nitrógeno u oxígeno, o un heterociclo C<sub>3-8</sub> (aromático o no) que comprende uno o dos átomos seleccionados entre azufre, nitrógeno u oxígeno opcionalmente sustituido con uno o dos grupos hidrocarburo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; R<sup>a</sup> y R<sup>b</sup> se unen entre sí y forman un grupo hidrocarburo saturado o insaturado C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>, preferentemente C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>, opcionalmente sustituido y que comprende opcionalmente uno o dos grupos carbonilo.

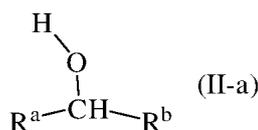
De acuerdo con una realización particular de la invención, el sustrato puede ser un compuesto C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>, en particular de la fórmula (I)



en la que R<sup>a</sup> representa un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo C<sub>1</sub>-C<sub>28</sub>, opcionalmente sustituido; y R<sup>b</sup> representa un grupo hidrocarburo C<sub>1</sub>-C<sub>29</sub>, opcionalmente sustituido y que comprende opcionalmente uno o dos grupos carbonilo; o representa un heterociclo C<sub>3-8</sub> (aromático o no) que comprende uno o dos átomos seleccionados entre azufre, nitrógeno u oxígeno; R<sup>a</sup> y R<sup>b</sup> se unen entre sí y forman un grupo hidrocarburo saturado o insaturado C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>, preferentemente C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>, opcionalmente sustituido y que comprende opcionalmente uno o dos grupos carbonilo.

En una realización particular de la invención, dicho grupo R<sup>b</sup> comprende cero o un grupo carbonilo.

El alcohol correspondiente, el producto obtenido con el procedimiento de la invención, es de fórmula



en la que R<sup>a</sup> y R<sup>b</sup> son como se definen en la fórmula (I).

Se entiende que dichos compuestos (II-a) pueden estar en una forma racémica u ópticamente activa, dependiendo de la naturaleza del sustrato y del catalizador/pre-catalizador usado.

Se entiende que por "... grupo hidrocarburo ..." se entiende que dicho R<sup>a</sup> o R<sup>b</sup> puede estar en forma de un grupo alquilo, alquenoilo, o alquiniilo lineal, ramificado, aromático o cíclico, por ejemplo, un grupo alquilo lineal, o puede estar

también en forma de una mezcla de dicho tipo de grupos, por ejemplo, un R<sup>a</sup> específico puede comprender un alquilo lineal, un alqueno ramificado (por ejemplo, que tiene uno o más dobles enlaces carbono-carbono), un alquilo (poli)cíclico y un resto arilo, a no ser que se mencione una limitación específica a solamente un tipo. De manera similar, en todas las realizaciones siguientes de la invención, cuando se menciona un grupo estando en forma de un

5 más de un tipo de topología (por ejemplo, lineal, cíclico o ramificado) y/o insaturación (por ejemplo, saturado, insaturado o aromático, o más particularmente alquilo, aromático o alqueno), se entiende también un grupo que puede comprender restos que tienen cualquiera de las topologías o insaturaciones, como se explicó anteriormente.

De acuerdo con una realización adicional de la invención, el sustrato es una cetona o aldehído que proporcionará un alcohol que es útil en la industria farmacéutica, agroquímica o de perfumería como un producto final o como un intermedio. El sustrato particularmente preferido es una cetona o aldehído que proporcionará un alcohol útil, como

10 De acuerdo con otra realización de la invención, el sustrato es un compuesto C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>, o C<sub>5</sub>-C<sub>15</sub>, de fórmula (I), y en particular pueden citarse aquellos en los que R<sup>a</sup> representa un átomo de hidrógeno o un grupo R<sup>b</sup>, representando R<sup>b</sup> un grupo hidrocarburo lineal, ramificado o cíclico C<sub>2</sub>-C<sub>19</sub> opcionalmente sustituido; o R<sup>a</sup> y R<sup>b</sup> se unen entre sí y forman un grupo hidrocarburo saturado o insaturado C<sub>5</sub>-C<sub>19</sub>, opcionalmente sustituido.

15 Los posibles sustituyentes de R<sup>a</sup> y R<sup>b</sup> son uno, dos o tres halógenos, los grupos OR<sup>c</sup>, NR<sup>c</sup>, SR<sup>c</sup>, en los que R<sup>c</sup> es un átomo de hidrógeno, un grupo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> halogenado o un grupo alqueno o alquilo cíclico lineal o ramificado C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, preferentemente un grupo alquilo o alqueno lineal o ramificado C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>.

De acuerdo con una realización adicional de la invención, dichos sustituyentes son uno o dos grupos OR<sup>c</sup>, en los que R<sup>c</sup> es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo o alqueno cíclico, lineal o ramificado C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>.

20 Los ejemplos no limitantes de sustratos son los siguientes:

aldehídos:

25 un alcanal C<sub>3</sub>-C<sub>15</sub>, un 3-metil-2-alquenal C<sub>4</sub>-C<sub>15</sub>, un 3-(aril (no) sustituido)-3-(alquil C<sub>1-6</sub>)-2-propenal C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>, un 3-(aril (no) sustituido)-2-(alquil C<sub>1-6</sub>)-2-propenal C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>, un 3-(aril (no) sustituido)-3-(alquil C<sub>1-6</sub>)-2-metil-2-propenal C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>, un alquenal o alcdienal conjugado o desconjugado C<sub>4</sub>-C<sub>15</sub>, un aldehído C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub> que comprende un grupo arilo (no) sustituido, un aldehído C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub> (no) sustituido, que comprende un heterociclo aromático o no aromático que comprende un átomo de oxígeno o de azufre; y

cetonas:

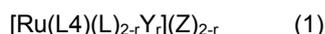
30 una di-(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>)cetona, una (bencil (no) sustituido)-alquil-cetona C<sub>8</sub>-C<sub>15</sub>, una (estiril (no) sustituida)-alquil-cetona C<sub>8</sub>-C<sub>15</sub>, un cetona C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub> que comprende un grupo 2,6,6-trimetil ciclohexenil/ciclohexilo, una cetona C<sub>13</sub>-C<sub>15</sub> que comprende un grupo 2,2,3-trimetil-ciclopentenilo o un grupo 2,2,3-trimetil-ciclopentilo, una cetona cíclica (no) sustituida C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>, una ciclopentenona (no) sustituida C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub> o una ciclopentanona (no) sustituida, sustituida en posición alfa con un grupo hidrocarburo C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>, una ciclohexenona (no) sustituida o una ciclohexanona sustituida C<sub>11</sub>-C<sub>18</sub> con la posición alfa por un grupo hidrocarburo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, una aril (no) sustituido alquil-cetona C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub>, una 1-alqueno-alquil-cetona C<sub>4</sub>-C<sub>15</sub>, una 1-alquino-alquil-cetona C<sub>4</sub>-C<sub>15</sub>, una 1-indanona (no) sustituida C<sub>9</sub>-C<sub>18</sub>, una 1-tetralona (no) sustituida C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>, una 2-tetralona (no) sustituida C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>;

en los que por "(no) sustituido" se entiende que la cetona o aldehído puede estar sustituido con uno o más grupos como se definieron anteriormente para R<sup>a</sup> o R<sup>b</sup>;

en los que por "arilo" se entiende un grupo fenilo o naftilo.

40 Como se mencionó anteriormente, la presente invención requiere el uso de un catalizador o pre-catalizador de Ru particular (complejo de Ru). Muchos complejos de Ru pueden usarse, pero todos tienen el mismo punto común: es decir, una esfera de coordinación que comprende un ligando tetradentado (L4) que coordina el rutenio con dos grupos amino/imino y dos grupos tioéter (es decir, ligando que proporciona una esfera de coordinación del tipo N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>).

45 De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de la invención, el catalizador o pre-catalizador de rutenio (también denominado en el presente documento complejo) puede ser de fórmula general



en la que r representa 0, 1 o 2;

L4 representa un ligando tetradentado C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub> que coordina el metal Ru con:

- 50
- dos átomos de nitrógeno, cada uno en forma de una amina primaria o secundaria (es decir, un grupo NH<sub>2</sub> o NH) o los grupos funcionales N-alquil-imina (es decir, un grupo C=N), y
  - dos átomos de azufre, cada uno en forma de los grupos funcionales tioéter; y

cada L representa, simultánea o independientemente, un ligando monodentado neutro C<sub>1</sub>-C<sub>26</sub>;

55 cada Y representa, simultánea o independientemente, un átomo de halógeno, un átomo de hidrógeno, un grupo BH<sub>4</sub>, un grupo hidroxilo, un grupo alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> o un grupo alilo C<sub>3</sub>-C<sub>15</sub>;

cada Z representa, simultánea o independientemente,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{SbCl}_6^-$ ,  $\text{AsCl}_6^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$ , un  $\text{R}^d\text{SO}_3^-$  en el que  $\text{R}^d$  es un átomo de cloro o de flúor o un grupo alquilo, arilo, fluoroalquilo o fluoroarilo  $\text{C}_1\text{-C}_8$ , o un  $\text{BR}^e_4^-$  en el que  $\text{R}^e$  es un grupo fenilo opcionalmente sustituido con uno a cinco grupos tales como átomos de haluro y/o los grupos metilo y/o  $\text{CF}_3$ .

- 5 En una realización particular de la fórmula (1), cada Y representa, simultánea o independientemente, un átomo de hidrógeno, un hidroxilo, un grupo alcoxilo  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{10}$ , tal como un grupo metoxilo, etoxilo o isopropoxilo, o un grupo alilo  $\text{C}_3\text{-C}_6$ , tal como alilo (es decir, propenilo), 2-metil-alilo (es decir, 2-metil-propenilo).

- 10 De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de fórmula (1), cada Z representa, simultánea o independientemente,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{SbCl}_6^-$ ,  $\text{AsCl}_6^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$ , un  $\text{R}^d\text{SO}_3^-$  en el que  $\text{R}^d$  es un átomo de cloro o de flúor, o un grupo  $\text{CF}_3$ , o un  $\text{BR}^e_4^-$  en el que  $\text{R}^e$  es un grupo fenilo opcionalmente sustituido con uno, dos o tres grupos tales como átomos de haluro y/o los grupos metilo y/o  $\text{CF}_3$ .

- 15 De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de fórmula (1), el ligando monodentado L puede ser una mono-fosfina  $\text{C}_{3-24}$ , como  $\text{PPh}_3$ , CO (monóxido de carbono) o incluso, y preferentemente, un disolvente. Por el término "disolvente" ha de entenderse el significado usual en la técnica y en los compuestos particulares usado como diluyentes en la preparación del complejo o durante el procedimiento de la invención. Los ejemplos no limitantes de tal disolvente son acetonitrilo, un alcohol (por ejemplo, un alcohol de 1 a 4 átomos de carbono), agua, un éter (por ejemplo, THF o éter dietílico), piridina, un éster  $\text{C}_3\text{-C}_8$ , o el sustrato del procedimiento de la invención.

De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de fórmula (1), ésta puede usarse como complejo de un compuesto de fórmula (1) en el que r es 2, es decir, de fórmula



en la que  $\text{L}_4$  e Y tienen los significados indicados anteriormente.

- 25 Los complejos de la invención pueden añadirse al medio de reacción del procedimiento de la invención en un amplio intervalo de concentraciones. Como ejemplos no limitantes, pueden citarse como valores de concentración del complejo aquellos en el intervalo de 10 ppm a 50000 ppm, con relación a la cantidad del sustrato. Preferentemente, la concentración del complejo estará comprendida entre 100 y 10000, o incluso 1000, ppm. No hace falta decir que la concentración óptima del complejo dependerá, como la persona experta en la materia sabe, de la naturaleza de este último, de la naturaleza del sustrato y de la presión de  $\text{H}_2$  utilizado durante el procedimiento, así como del tiempo y temperatura de reacción deseados.

- 30 El procedimiento de hidrogenación de la invención se lleva a cabo en presencia de una base. Dicha base puede ser el sustrato mismo, si éste último es básico, un alcóxido correspondiente o cualquier base orgánica o inorgánica que tenga preferentemente un  $\text{pK}_a$  superior a 10.

- 35 A partir de la definición de la fórmula (I) y en particular de su anión Y, es evidente que la base también puede proporcionarse por el complejo mismo (por ejemplo, Y es hidrógeno o un grupo OH o alcoxilo o un metilalilo). En tal caso, se considera que la base está presente en el procedimiento en hasta dos equivalentes molares en comparación con el complejo de Ru.

Sin embargo, en cualquier caso es en general beneficioso añadir una cantidad adicional de base, especialmente si se trabaja con bajas cantidades de catalizador.

- 40 De acuerdo con una realización particular de la invención, la base puede tener un  $\text{pK}_a$  por encima de 14. Se entiende también que preferentemente la base no reduce por sí misma un sustrato de fórmula (I). Como ejemplos no limitantes pueden citarse los siguientes tipos de base: un hidruro de aluminio o de boro, un hidróxido de metal alcalino o alcalino-térreo, o un alcóxido de fórmula  $(\text{R}^{31}\text{O})_2\text{M}$  o  $\text{R}^{31}\text{OM}'$ , en el que M es un metal alcalinotérreo, M' es un metal alcalino o un amonio  $\text{NR}^{32+}$ ,  $\text{R}^{31}$  significa hidrógeno o un grupo hidrocarburo  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_8$  y  $\text{R}^{32}$  significa un grupo alquilo lineal o ramificado  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{10}$ , tales como los alcóxidos de sodio o de potasio. Por supuesto, pueden ser utilizadas otras bases adecuadas.

- 45 De acuerdo con una realización de la invención, la base es un alcóxido  $\text{C}_{1-8}$ , hidróxidos de metal alcalino o alcalino-térreo, tales como hidróxido de sodio, potasio o calcio, o hidruros inorgánicos tales como  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{NaH}$  o  $\text{KH}$ .

- 50 Las cantidades útiles de base, añadidas a la mezcla de reacción, pueden estar comprendidas en un intervalo relativamente amplio. A partir de la definición de la fórmula (1) y de la base, es evidente que dicha base también puede estar comprendida o incorporada en el catalizador mismo. Sin embargo, es siempre beneficioso añadir una cantidad adicional de la base, especialmente si se trabaja con una baja carga de catalizador. Se pueden citar, como ejemplos no limitantes, los intervalos entre 1 y 50000 equivalentes molares, con relación al complejo (por ejemplo, base/com = hasta 50000), preferentemente 1 a 2000, y aún más preferentemente entre 1 y 100 equivalentes molares.

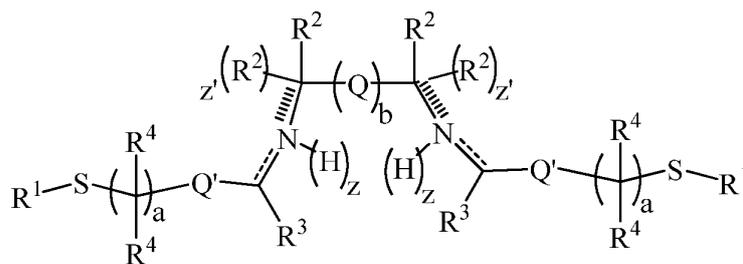
La reacción de hidrogenación puede llevarse a cabo en presencia o ausencia de un disolvente. En una realización particular de la invención, el procedimiento se lleva a cabo en presencia de un disolvente (en general, por razones prácticas), y cualquier disolvente común en las reacciones de hidrogenación puede usarse para los fines de la invención. Los ejemplos no limitantes incluyen nitril-alquilo C<sub>2-5</sub> tal como acetonitrilo, N,N-dialquilamida C<sub>3-8</sub> tal como dimetilformamida, éteres C<sub>3-9</sub> tales como tetrahidrofurano o MTBE, disolventes polares tales como sulfóxido de dimetilo o alcoholes primarios o secundarios C<sub>1-5</sub> tales como isopropanol o etanol, o mezclas de los mismos. En particular dicho disolvente puede seleccionarse entre los alcoholes primarios y secundarios C<sub>1-5</sub> tales como metanol, isopropanol o etanol, o mezclas de los mismos o mezclas de dichos alcoholes con otros disolventes anteriormente mencionados en el presente documento.

La elección del disolvente es una función de la naturaleza del complejo y la persona experta en la materia será capaz de seleccionar el disolvente más conveniente en cada caso para optimizar la reacción de hidrogenación.

En el procedimiento de hidrogenación de la invención, la reacción puede llevarse a cabo a una presión de hidrógeno comprendida entre 10<sup>5</sup> Pa y 80 x 10<sup>5</sup> Pa (1 a 80 bares) o incluso más si se desea. De nuevo, una persona experta en la materia es muy capaz de ajustar la presión como una función de la carga del catalizador y de la dilución del sustrato en el disolvente. Como ejemplos, pueden citarse las presiones típicas de 10 a 50 x 10<sup>5</sup> Pa (1 a 50 bares).

La temperatura a la cual puede llevarse a cabo la hidrogenación está comprendida entre 0 °C y 120 °C, preferentemente en el intervalo de entre 20 °C y 100 °C. Por supuesto, una persona experta en la materia es también capaz de seleccionar la temperatura preferida como una función del punto de fusión y de ebullición de los productos iniciales y finales, así como el tiempo deseado de la reacción o la conversión.

De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de fórmula (1), L4 puede ser un compuesto de fórmula



(A)

en la que a es 0 o 1, b es 0 o 1;

cada z y z' es 1, en cuyo caso todas las líneas punteadas y sombreadas representan un enlace simple (grupo amino); o z' es 1 y z es 0, en cuyo caso todas las líneas sombreadas representan un enlace sencillo y todas las líneas discontinuas representan un doble enlace (grupo imino); o z' es 0 y z es 1, en cuyo caso todas las líneas discontinuas representan un enlace sencillo, y todas las líneas sombreadas representan un doble enlace (grupo imino); y

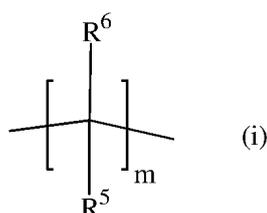
cada R<sup>1</sup> representa un grupo alquilo o alquenilo C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub>, lineal, ramificado o cíclico, opcionalmente sustituido o un grupo aromático C<sub>6-10</sub> opcionalmente sustituido; y

cada R<sup>2</sup> representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o alquenilo C<sub>1-10</sub> opcionalmente sustituido o un grupo aromático C<sub>6-10</sub> opcionalmente sustituido; dos R<sup>2</sup> adyacentes, tomados conjuntamente, pueden formar un ciclo saturado o insaturado que contiene 5 a 12 átomos y que incluye los átomos a los cuales se unen los R<sup>2</sup>, y que están opcionalmente sustituidos;

cada R<sup>3</sup> representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo o alquenilo C<sub>1-10</sub> opcionalmente sustituido o un grupo aromático C<sub>6-10</sub> opcionalmente sustituido;

cada R<sup>4</sup> representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o alquenilo C<sub>1-10</sub> opcionalmente sustituido o un grupo aromático C<sub>6-10</sub> opcionalmente sustituido;

cada Q' representa un metallocenodiilo C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub>, un difen-2,2'-ilo, un 1,1'-binaftalen-2,2'-diilo, un bencen-1,2-diilo, un grupo naftalendiilo opcionalmente sustituido; y Q representa un grupo Q' o un grupo de fórmula



en la que m es 1 o 2 y

cada R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> representan, simultánea o independientemente, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o alqueno C<sub>1-10</sub> opcionalmente sustituido, un grupo aromático C<sub>6-10</sub> opcionalmente sustituido; dos grupos R<sup>6</sup> y/o R<sup>5</sup> distintos, tomados conjuntamente, pueden formar un anillo saturado, insaturado o aromático C<sub>3-8</sub>, o incluso hasta C<sub>10</sub>, opcionalmente sustituido, incluyendo los átomos a los cuales están enlazados dichos grupos R<sup>6</sup> y/o R<sup>5</sup>.

Los ejemplos no limitantes de posibles sustituyentes de dichos R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> o Q' son uno, dos, tres o cuatro grupos seleccionados entre i) el átomo de halógeno (en particular cuando los sustituyentes están en restos aromáticos), ii) cicloalquilo o cicloalqueno C<sub>5-12</sub>, iii) alcoxi, alquilo, alqueno C<sub>1-10</sub>, polialquilenglicoles o halo- o perhalo-hidrocarburo, iv) un grupo bencilo o un grupo fenilo o indanilo condensado o no condensado, estando dicho grupo opcionalmente sustituido con uno, dos o tres grupos halógeno, alquilo C<sub>1-8</sub>, alcoxi, o halo- o perhalo-hidrocarburo. El grupo Q' también puede estar sustituido con uno o dos amino, nitro o sulfonato o por uno o dos grupos de fórmula O-(CR<sup>8</sup>)<sub>n</sub>-O u O-(CR<sup>8</sup>)<sub>n</sub>-NR<sup>7</sup> en las que n es 1 o 2 y siendo R<sup>8</sup> un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C<sub>1-4</sub>. La expresión "halo- o perhalo-hidrocarburo" tiene en este punto el significado habitual en la técnica, por ejemplo los grupos tales como CF<sub>3</sub> o CClH<sub>2</sub> por ejemplo.

Como se mencionó anteriormente, en dicho ligando (A) los átomos que pueden coordinar el átomo de Ru son el átomo de N y el átomo de S.

Para fines de claridad, y como se mencionó anteriormente, en una cualquiera de las realizaciones de la presente invención, siempre que dos grupos de fórmula (A) sean tomados conjuntamente para formar un ciclo o anillo, dichos ciclo o anillo pueden ser un grupo mono o bi-cíclico.

El ligando de la fórmula (A) puede estar en una forma racémica u ópticamente activa.

De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores del ligando L4, el ligando es uno en el que a es 0 y b es 0 o 1.

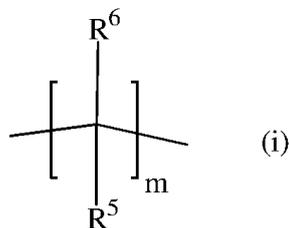
De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores del ligando L4, cada R<sup>1</sup> representa, un grupo alquilo o alqueno lineal, ramificado o cíclico C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub> opcionalmente sustituido o un grupo aromático C<sub>6-10</sub> opcionalmente sustituido.

De acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores del ligando L4, cada R<sup>2</sup> representa a átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o alqueno opcionalmente sustituido C<sub>1-6</sub> o un grupo aromático C<sub>6-10</sub> opcionalmente sustituido; dos R<sup>2</sup> adyacentes, tomados conjuntamente, pueden formar un ciclo saturado o insaturado que contiene 5 a 8 átomos y que incluye los átomos a los cuales se unen los R<sup>2</sup>, y que está opcionalmente sustituido.

De acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores del ligando L4, cada R<sup>3</sup> representa a átomo de hidrógeno o un grupo alquilo o alqueno C<sub>1-6</sub> opcionalmente sustituido o un grupo aromático C<sub>6-10</sub> opcionalmente sustituido.

De acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores del ligando L4, cada R<sup>4</sup> representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o alqueno C<sub>1-6</sub> opcionalmente sustituido o un grupo aromático C<sub>6-10</sub> opcionalmente sustituido.

De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores del ligando L4, Q representa un grupo Q' o un grupo de fórmula

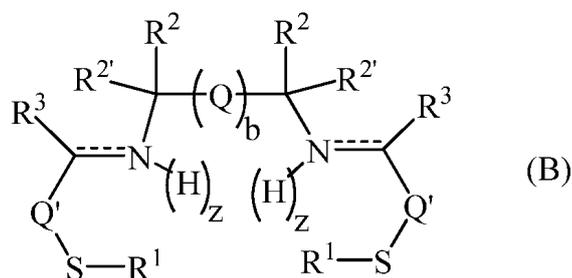


en la que m es 1 y

R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> representan, simultánea o independientemente, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o alqueno C<sub>1-6</sub> opcionalmente sustituido, o un grupo fenilo opcionalmente sustituido; dos grupos R<sup>6</sup> y/o R<sup>5</sup> distintos, tomados conjuntamente, pueden formar un anillo saturado o insaturado C<sub>3-6</sub> opcionalmente sustituido, incluyendo los átomos a los cuales están enlazados los grupos R<sup>5</sup> y/o R<sup>6</sup>.

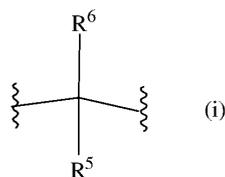
De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores del ligando L4, los posibles sustituyentes de dichos R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> o Q' son uno, dos o tres grupos seleccionados entre i) el átomo de halógeno (en particular cuando dichos sustituyentes están en restos aromáticos), ii) el cicloalquilo o cicloalqueno C<sub>5-6</sub>, iii) alcoxi, alquilo o halo- o perhalo-hidrocarburo C<sub>1-6</sub>, iv) un grupo bencilo o un grupo fenilo o indanilo condensado o no condensado, estando el grupo opcionalmente sustituido con uno, dos o tres grupos halógenos, alquilo C<sub>1-4</sub> o alcoxi.

De acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores del ligando L4, el ligando puede ser un compuesto de fórmula



en la que b es 0 o 1;

- 5 cada z es 1, en cuyo caso todas las líneas discontinuas representan un enlace sencillo (grupo amino); o z es 0, en cuyo caso todas las líneas discontinuas representan un doble enlace (grupo imino); y cada R<sup>1</sup> representa, un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub> opcionalmente sustituido, o un grupo aromático C<sub>6-10</sub> opcionalmente sustituido; y
- 10 cada R<sup>2</sup> o R<sup>2'</sup> representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o alquenilo C<sub>1-6</sub> opcionalmente sustituido o un grupo aromático C<sub>6-10</sub> opcionalmente sustituido; dos grupos R<sup>2</sup>, o R<sup>2</sup> y R<sup>2'</sup> adyacentes, tomados conjuntamente, pueden formar un ciclo saturado o insaturado que contiene 5 a 6 átomos y que incluye los átomos a los cuales se unen dichos R<sup>2</sup> o el R<sup>2'</sup>, y que están opcionalmente sustituidos;
- 15 cada R<sup>3</sup> representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C<sub>1-6</sub> opcionalmente sustituido; cada Q' representa 2,2'-difenilo, un grupo 1,1'-binaftalen-2,2'-diilo, un bencen-1,2-diilo, un naftalen-1,2-diilo o un naftalen-2,3-diilo, opcionalmente sustituidos; y Q representa un grupo Q' o un grupo de fórmula



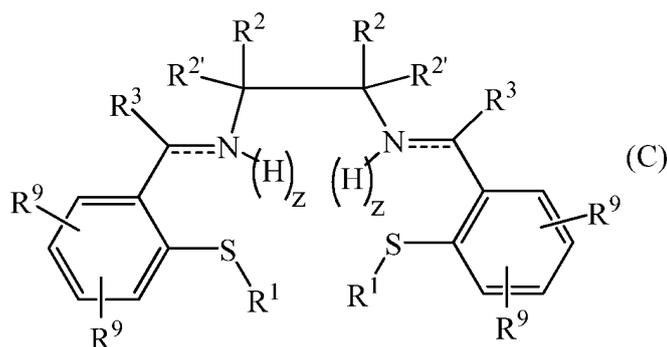
- 20 en la que R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> representan, simultánea o independientemente, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o alquenilo C<sub>1-6</sub> opcionalmente sustituido, o un grupo fenilo opcionalmente sustituido; dos grupos R<sup>6</sup> y/o R<sup>5</sup> distintos, tomados conjuntamente, pueden formar un anillo saturado o insaturado C<sub>3-6</sub> opcionalmente sustituido, incluyendo los átomos a los cuales se unen dichos grupos R<sup>6</sup> y/o R<sup>5</sup>.

- 25 Los posibles sustituyentes de dichos R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>2'</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> o Q', en la fórmula (B), son uno, dos o tres grupos seleccionados entre i) el átomo de halógeno (en particular cuando los sustituyentes están sobre restos aromáticos), ii) el cicloalquilo o cicloalquenilo C<sub>5-6</sub>, iii) un grupo alcoxi, alquilo o perhalo-hidrocarburo C<sub>1-6</sub>, iv) un grupo bencilo o un grupo fenilo o indanilo condensado o no condensado, estando el grupo opcionalmente sustituido con uno, dos o tres grupos halógeno, alcoxi o alquilo C<sub>1-4</sub>.

- 30 De acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores de L4, los posibles sustituyentes de dichos R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>2'</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> Q o Q' son uno, dos o tres grupos seleccionados entre i) el átomo de halógeno (en particular cuando los sustituyentes están sobre porciones aromáticas), ii) el cicloalquilo o cicloalquenilo C<sub>5-6</sub>, iii) alcoxi, alquilo o perhalo-hidrocarburo C<sub>1-4</sub> o C<sub>1-6</sub>, iv) un grupo fenilo condensado o no condensado estando opcionalmente sustituido con uno, dos o tres grupos halógeno, alquilo o alcoxi C<sub>1-4</sub>.

De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de la fórmula (B), dicho ligando es uno en el que b es 0.

- 35 De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de L4, dicho ligando puede ser un compuesto de fórmula



en la que cada z es 1, en cuyo caso todas las líneas discontinuas representan un enlace sencillo (grupo amino); o z es 0, en cuyo caso todas las líneas discontinuas representan un doble enlace (grupo imino); y cada R<sup>1</sup> representa, un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub> opcionalmente sustituido o un grupo aromático de C<sub>6-10</sub> opcionalmente sustituido; y

5 cada R<sup>2</sup> o R<sup>2'</sup> representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o alqueno C<sub>1-6</sub> opcionalmente sustituido o un grupo fenilo C<sub>6-10</sub> opcionalmente sustituido; dos grupos R<sup>2</sup> adyacentes, o R<sup>2</sup> y R<sup>2'</sup>, tomados conjuntamente, pueden formar un ciclo saturado o insaturado que contiene 5 a 6 átomos y que incluyen los átomos a los cuales se unen dichos R<sup>2</sup> o R<sup>2'</sup>, y estando opcionalmente sustituidos;

10 cada R<sup>3</sup> representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C<sub>1-6</sub> opcionalmente sustituido; y cada R<sup>9</sup> representa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, tales como Cl o F, un grupo alcoxi, alquilo o perhalo-hidrocarburo C<sub>1-6</sub>, o un grupo bencilo o fenilo opcionalmente sustituido; o dos R<sup>9</sup> adyacentes, unidos al mismo anillo de benceno, tomados conjuntamente, representan un grupo fenilo o indanilo condensado, estando dicho grupo opcionalmente sustituido con uno, dos o tres grupos halógeno, alquilo o alcoxi C<sub>1-4</sub>.

15 Los posibles sustituyentes de R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>2'</sup>, R<sup>3</sup> o R<sup>9</sup>, en la fórmula (C), son uno o dos grupos seleccionados entre i) el átomo de halógeno (en particular cuando los sustituyentes están sobre restos aromáticos), ii) alcoxi, alquilo o perhalo-hidrocarburo C<sub>1-6</sub>.

De acuerdo con una realización particular o la fórmula (C), cada R<sup>9</sup> representa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, tal como Cl o F, un grupo alcoxi, alquilo o perhalo-hidrocarburo C<sub>1-4</sub>, o un grupo fenilo opcionalmente sustituido; o dos R<sup>9</sup> adyacentes enlazados al mismo anillo de benceno, tomados conjuntamente, representan un grupo fenilo condensado, estando el grupo opcionalmente sustituido con uno, dos o tres halógeno, grupos alquilo o alcoxi C<sub>1-4</sub>.

20

De acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores de L4, cada R<sup>3</sup> representa un átomo de hidrógeno.

De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de la fórmula (B) o (C), cada R<sup>2</sup> representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C<sub>1-4</sub> o un grupo fenilo opcionalmente sustituido como se mencionó anteriormente.

25

De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de L4, cada R<sup>2</sup> representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C<sub>1-4</sub> o un grupo fenilo opcionalmente sustituido como se mencionó anteriormente; o dos R<sup>2</sup> adyacentes, tomados conjuntamente, pueden formar un ciclo saturado que contiene 5 a 6 átomos y que incluye los átomos a los cuales se unen dichos R<sup>2</sup> o R<sup>2'</sup>, y estando opcionalmente sustituidos como se mencionó anteriormente. En particular cada R<sup>2</sup> puede representar un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C<sub>1-4</sub> o un grupo fenilo opcionalmente sustituido como se mencionó anteriormente; o dos R<sup>2</sup> adyacentes, tomados conjuntamente, pueden formar un grupo ciclohexilo que incluye los átomos a los cuales se unen dichos R<sup>2</sup> o R<sup>2'</sup>.

30

De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de L4, dichos R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>2'</sup>, R<sup>3</sup> o R<sup>4</sup> son grupos no sustituidos como se definieron anteriormente (es decir, la sustitución opcional no es aplicable).

De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de L4, los ejemplos no limitantes de tal grupo alquilo pueden ser un grupo Me, <sup>i</sup>Pr, <sup>t</sup>Bu, <sup>i</sup>Bu, <sup>s</sup>Bu, <sup>n</sup>Pentilo, ciclopentilo, ciclohexilo o adamantilo.

35

De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de L4, los ejemplos no limitantes del grupo aromático opcionalmente sustituido son los grupos indanilo, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (fenilo), C<sub>10</sub>H<sub>7</sub> (naftilo), (X)<sub>r</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5-r</sub> o (X)<sub>r</sub>C<sub>10</sub>H<sub>7-r</sub>, siendo r 1 o 2 y siendo X F, Cl, CF<sub>3</sub>, (X)<sub>v</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5-v</sub> o un grupo alcoxi, sulfuro o alquilo C<sub>1-4</sub> (tales como <sup>t</sup>Bu u OMe o Me).

De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de L4, R<sup>1</sup> es un grupo como se ejemplificó anteriormente en el presente documento para los grupos alquilo o aromáticos.

40

De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de L4, los ejemplos no limitantes de Q' son C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (bencen-1,2-diilo), C<sub>10</sub>H<sub>6</sub> (naftalen-1,2-diilo o un naftalen-2,3-diilo), (X)<sub>r</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4-r</sub> o (X)<sub>r</sub>C<sub>10</sub>H<sub>6-r</sub>, siendo r 1 o 2 y siendo X F, Cl, CF<sub>3</sub>, (X)<sub>v</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5-v</sub> o un grupo alcoxi o alquilo C<sub>1-4</sub> (tales como <sup>t</sup>Bu u OMe o Me).

45

De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de L4, Q es un grupo de fórmula (i) y los ejemplos no limitantes de dicho Q son CH<sub>2</sub>, CMe<sub>2</sub> o CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>.

De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de L4, por "grupo o anillo aromático" se entiende un grupo fenilo o naftilo, y en particular un grupo fenilo.

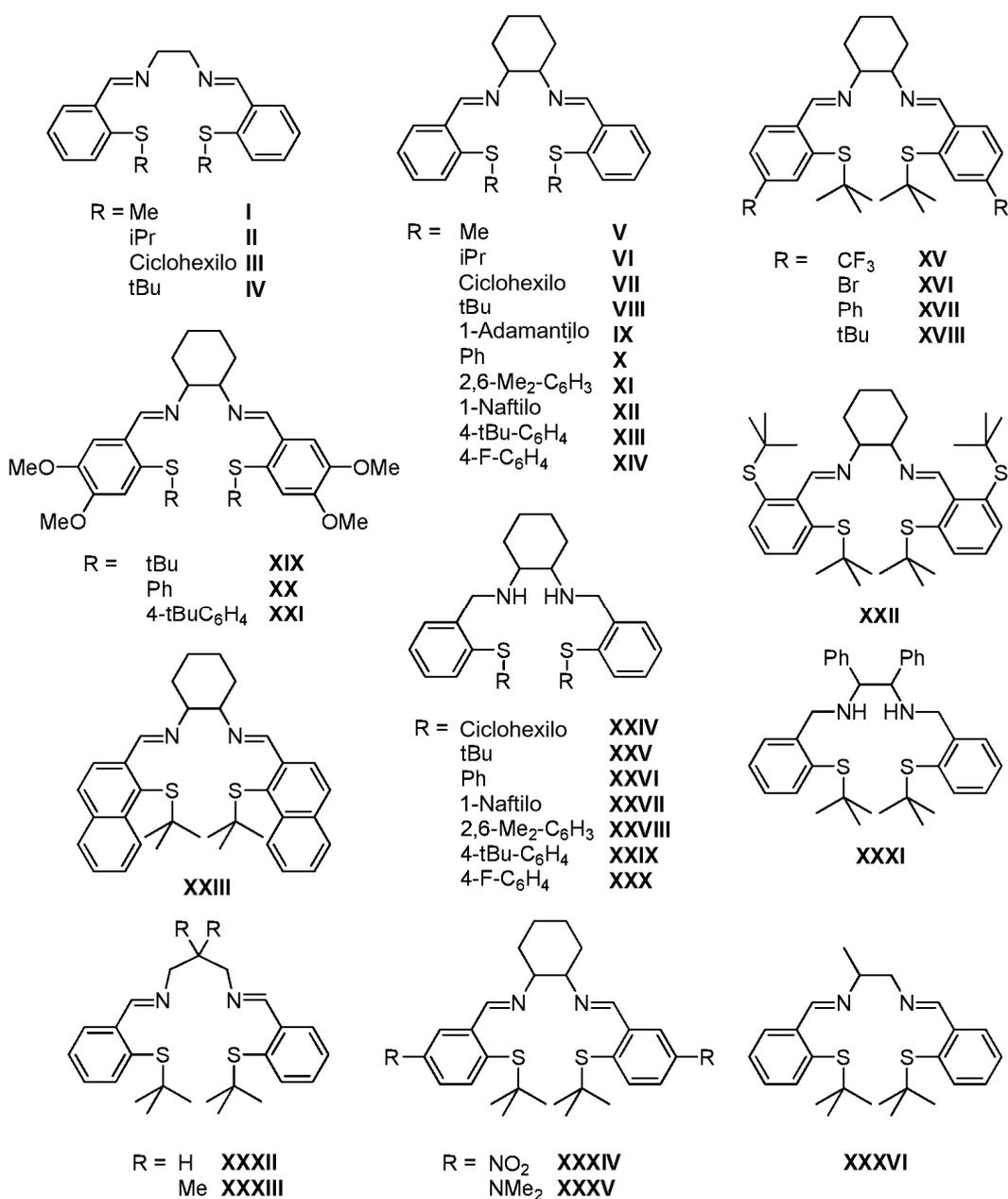
- 5 De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de L4, dicho ligando es uno en el que todas las líneas discontinuas representan un doble enlace (grupo imino) y al menos un grupo R<sup>1</sup> es un grupo alquilo.

De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de L4, dicho ligando es uno en donde todas las líneas discontinuas representan un enlace sencillo (grupo amino).

De acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores de L4, dicho R<sup>3</sup> es un átomo de hidrógeno.

- 10 Para fines de claridad, en la presente solicitud por la expresión "líneas que representan un enlace sencillo/doble", o similares, se entiende el significado normal comprendido por una persona experta en la materia, es decir, que el enlace completo (línea sólida y discontinua/sombreada) entre los átomos conectados por las líneas es un enlace sencillo o doble.

Como ejemplos no limitantes de los ligandos L4 pueden citarse los siguientes:



dichos compuestos I al XXXVI están en una forma ópticamente activa o en una forma racémica, si es aplicable.

Los ligandos (A), (B) o (C) descritos anteriormente, en los que las líneas discontinuas representan cada una en enlace sencillo y b es 0, son también un objeto de la presente invención ya que son compuestos nuevos, con la excepción de los ligandos N,N'-bis(2-(hexiltio)bencil)etan-1,2-diamina descritos por D. Scott Bohle y col. en Inorg. Chem., 2000, 39, 712 y N-(2-(benciltio)bencil)-N'-(2-(terc-butiltio)bencil)etan-1,2-diamina descrito por D.A. Nation en J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1996, 3001, ambos ligandos son descritos por su química de coordinación, y también de N,N'-bis(2-(terc-butiltio)bencil)etan-1,2-diamina descrito por Yizhen Sun y col. en Tetrahedron, 1999, 55, 5733.

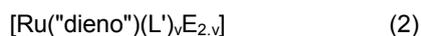
Los ligandos de la invención pueden obtenerse mediante la aplicación de procedimientos generales convencionales que son bien conocidos en el estado de la técnica y por las personas expertas en la materia. En particular dichos ligandos pueden prepararse como se describe en los Ejemplos.

Los complejos de fórmula (1) o (1'), como se describieron anteriormente, son también otro objeto de la invención, ya que son compuestos nuevos, con la excepción del complejo RuCl<sub>2</sub>(IV) (N,N'-bis(2-(terc-butiltio-κS)benciliden)-1,2-etandiamino-κN,κN')diclororutenio(II)), RuCl<sub>2</sub>(VIII) ((N,N'-bis(2-(terc-butiltio-κS)benciliden)-1,2-ciclohexildiamino-κN,κN')diclororutenio(II)), RuCl<sub>2</sub>(XXXII) (N,N'-bis(2-(terc-butiltio-κS)benciliden)-1,3-propandiamino-κN,κN')diclororutenio(II)) y RuCl<sub>2</sub>(XXXVI) N,N'-bis(2-(terc-butiltio-κS)benciliden)-1,2-propandiamino-κN,κN')diclororutenio(II) descritos en Nakajima, K., Ando, Y., Mano, H., Kojima, M., Inorg. Chim. Acta 1998, 274 184 para sus estructuras cristalinas y propiedades electroquímicas.

El complejo (1) de la invención puede usarse en forma de un complejo preformado o puede generarse *in situ*, en el medio de reacción de la hidrogenación.

En cualquier caso, de acuerdo con una realización particular de la invención, el catalizador o el pre-catalizador se obtiene o es obtenible mediante un procedimiento que comprende hacer reaccionar entre sí:

1) un precursor de rutenio de fórmula



en la que v representa 0, 1 o 2;

E representa un mono anión;

"dieno" representa un grupo hidrocarburo lineal o ramificado C<sub>4</sub>-C<sub>15</sub> que comprende dos dobles enlaces carbono-carbono, opcionalmente sustituido, o un grupo hidrocarburo cíclico C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> que comprende dos dobles enlaces carbono-carbono, opcionalmente sustituido; y

L' representa un grupo alilo C<sub>3</sub>-C<sub>15</sub>, un anillo aromático C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> opcionalmente sustituido o un trieno C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub>;

2) con un ligando L<sub>4</sub>, como se definió anteriormente; y

3) opcionalmente con entre aproximadamente 0,5 y 5 equivalentes molares de base.

El sustituyente opcional del "dieno" o de L' son uno o dos grupos alquilo o arilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, grupos alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o grupos -C(O)O-(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>).

Se entiende que "alilo" posee el significado habitual en la técnica, es decir un grupo que comprende un fragmento C=C-C', o C=C-C'. Similarmente, se entiende que "trieno" posee el significado habitual en la técnica, es decir un grupo que comprende tres dobles enlaces carbono-carbono no aromáticos.

De acuerdo con una realización particular de la invención, E representa un mono anión seleccionado entre el grupo que consiste en haluros (por ejemplo, Cl, Br, I), BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, SbCl<sub>6</sub><sup>-</sup>, AsCl<sub>6</sub><sup>-</sup>, SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>, AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>, hidroxilato, carboxilatos C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> (por ejemplo, acetato, propionato, 2-Et-hexanoato), 1,3-dicetonato C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>, R<sup>i</sup>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> en el que R<sup>i</sup> es un átomo de cloro o de flúor o un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, arilo, fluoroalquilo o fluoroarilo, o BR<sup>i</sup><sub>4</sub><sup>-</sup> en el que R<sup>i</sup> es un grupo fenilo opcionalmente sustituido con uno a cinco grupos tales como átomos de haluro o grupos metilo o CF<sub>3</sub>.

Como ejemplos no limitantes de los precursores de rutenio adecuados pueden citarse el compuesto (2) en el que "dieno" significa un grupo hidrocarburo C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>, que comprende dos dobles enlaces carbono-carbono, tales como por ejemplo COD (cicloocta-1,5-dieno) o NBD (norbornadieno), o incluso ciclohepta-1,4-dieno.

Como ejemplos no limitantes de los precursores de rutenio adecuados, pueden citarse el compuesto (2) en el que "alilo" significa un grupo hidrocarburo C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>, o incluso C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, que comprende un fragmento C=C-C, o C=C-C' tal como por ejemplo alilo o 2-metil-alilo (véase, por ejemplo, J. Powell y col., en J. Chem. Soc. (A), 1968, 159; M.O. Albers y col., Inorganic Synth., 1989, 26, 249; R.R. Schrock y col., J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1974, 951).

Como ejemplos no limitantes de precursores de rutenio adecuados, puede citarse el compuesto (2) en el que el "anillo aromático" significa un grupo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> que comprende un anillo de benceno, tal como un indano o un p-cimeno tal como por ejemplo benceno, para-cimeno (6-isopropil-tolueno) o hexametilbenceno.

Como ejemplos no limitantes de los precursores de rutenio adecuados, puede citarse el compuesto (2) en el que "trieno" significa un grupo hidrocarburo C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub> que comprende tres dobles enlaces carbono-carbono no aromáticos,

tales como por ejemplo COT (ciclooctatrieno).

La preparación del catalizador puede beneficiarse de la presencia de una base, en particular cuando en el compuesto (2) E representa un halógeno o un grupo carboxilato. Dicha base puede definirse como la base libre del procedimiento de hidrogenación descrito anteriormente en el presente documento.

5 Como ejemplos específicos, pero no limitantes de dicho precursor de rutenio (2), pueden citarse los siguientes:

- [Ru("dieno")("alilo")<sub>2</sub>] tal como [Ru(COD)(2-metalilo)<sub>2</sub>], [Ru(COD)(alilo)<sub>2</sub>], [Ru(NBD)(2-metalilo)<sub>2</sub>] o [Ru(NBD)(alilo)<sub>2</sub>];  
 [Ru("dieno")E<sub>2</sub>] tal como [Ru(COD)(Cl)<sub>2</sub>] o [Ru(NBD)(Cl)<sub>2</sub>];  
 [Ru("dieno")("trieno")] tal como [Ru(COD)(COT)]; o  
 10 [Ru("dieno")("areno")] tal como [Ru(COD)(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)], [Ru(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)(ciclohexadieno)], [Ru(COD)(C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)], [Ru(COD)(1,4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>)] o [Ru(COD)(1,3,5-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>3</sub>)].

La preparación del catalizador/pre-catalizador puede llevarse a cabo en un disolvente adecuado. Dicho disolvente podría ser el sustrato de los procedimientos de hidrogenación mismos u otro más. Típicamente se utiliza el mismo disolvente que para la hidrogenación posterior, como se describe anteriormente en el presente documento. Los ejemplos no limitantes típicos se dan más adelante en la presente, cuando se describe el procedimiento de hidrogenación.

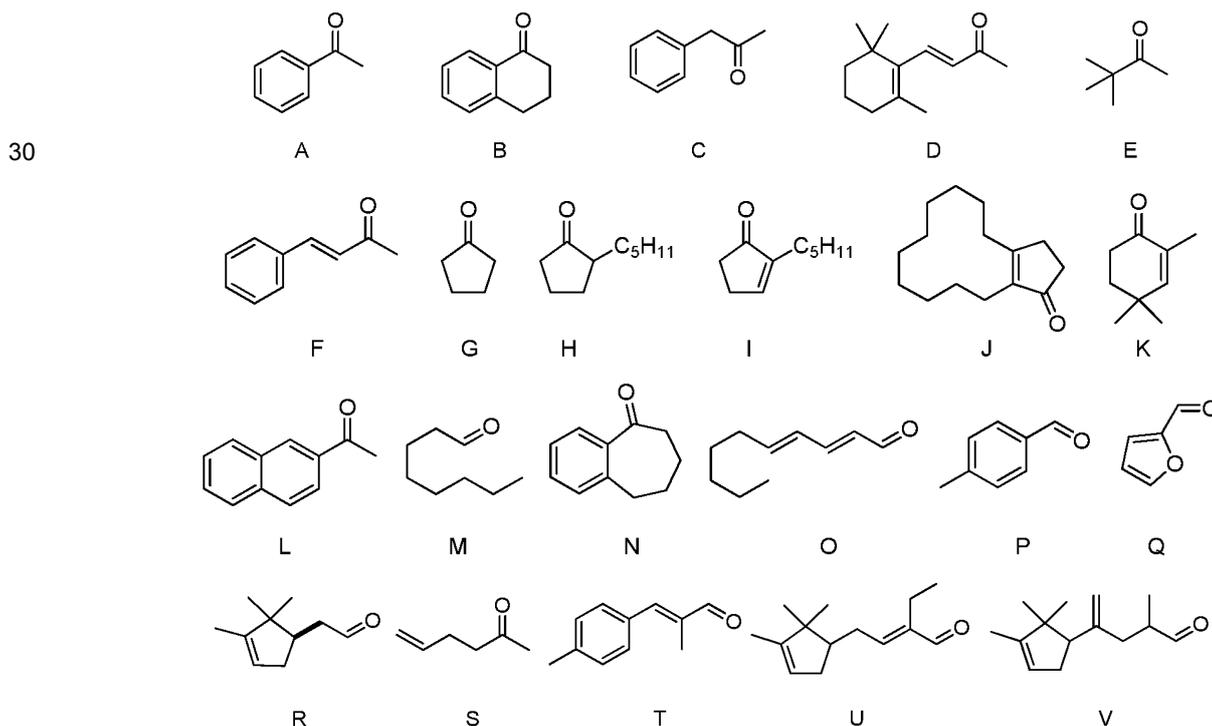
Un ejemplo típico del procedimiento para preparar los catalizadores de la invención se proporciona en los ejemplos.

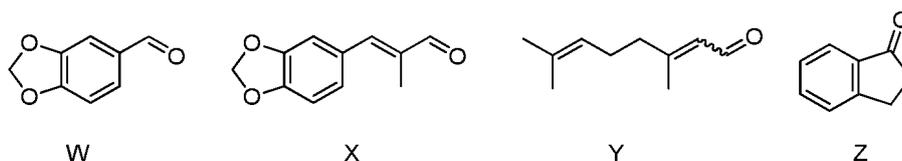
### Ejemplos

La invención se describirá ahora con detalle adicional por medio de los siguientes ejemplos, en los que las temperaturas se indican en grados centígrados y las abreviaturas tienen el significado habitual conocido en la técnica.

Todos los procedimientos descritos más adelante en el presente documento se han llevado a cabo en una atmósfera inerte a no ser que se establezca de otro modo. Las hidrogenaciones se llevaron a cabo en un autoclave de acero inoxidable. Se utilizó gas H<sub>2</sub> (99,99990 %) tal cual se recibió. Todos los sustratos se destilaron de los agentes de deshidratación apropiados o se filtraron a través de alúmina básica. Todos los disolventes fueron de grado reactivo y se usaron sin ninguna destilación previa. Los espectros RMN se registraron sobre un espectrómetro Bruker AM-400 (1H a 400,1 MHz, <sup>13</sup>C a 100,6 MHz, y <sup>31</sup>P a 161,9 MHz) y medidos normalmente a 300 K, en CDCl<sub>3</sub> a no ser que se indique de otro modo. Los desplazamientos químicos se listan en ppm a partir de TMS como patrón interno.

Las siguientes cetonas y aldehídos de A a Y son los sustratos usados en los ejemplos 1 a 57:



**Ejemplos 1-23**Hidrogenación catalítica de cetona **A** utilizando diversos complejos de rutenio de la invención

- 5 El sustrato de hidrogenación **A** (20 mmol), el precursor de catalizador RuCl<sub>2</sub>(L4) (0,01 mmol), la base, y el *iso*-propanol (10 ml) se colocaron en un reactor a presión y se agitaron en atmósfera de hidrógeno (5 MPa) a la temperatura y durante el periodo indicado en la Tabla 1.

Tabla 1

N.º de Ejemplo	L4	Base	Temp. (°C)	Tiempo de Reacción	Conv. (%)	ee (%)
1	I	KOH (0,1 mmol)	60	16 h	99	-
2	II	KOH (0,1 mmol)	60	2 h	99	-
3	III	tBuOK (0,1 mmol)	60	0,5 h	99	-
4	IV	tBuOK (0,1 mmol)	60	1,5 h	99	44
5	V	KOH (0,1 mmol)	60	2 h	99	50
6	VI	tBuOK (0,1 mmol)	60	2 h	99	33
7	VII	tBuOK (0,1 mmol)	60	0,5 h	99	71
8	VIII	tBuOK (0,1 mmol)	23	1 h	99	77
9	VIII	KOH (1 mmol)	23	1,5 h	96	81
10*	VIII	LiOH (2 mmol)	60	2 h	99	61
11	XV	KOH (0,1 mmol)	80	4 h	66	50
12	XVI	KOH (1 mmol)	45	1,5 h	99	53
13	XVII	KOH (1 mmol)	23	5 h	27	80
14	XVIII	KOH (1 mmol)	60	1 h	99	83
15	XIX	tBuOK (0,1 mmol)	60	10 min	99	64
16	XXII	KOH (0,1 mmol)	23	18 h	99	77
17	XXV	tBuOK (0,01 mmol)	60	1 h	99	69
18	XXXVI	tBuOK (0,1 mmol)	60	20 min	99	57
19	XXXVII	KOH (0,1 mmol)	60	2 h	91	17
20	XXXII	KOH (0,1 mmol)	60	3 h	99	-
21	XXXIV	KOH (0,1 mmol)	60	1 h	99	67
22	XXXV	KOH (0,1 mmol)	60	1,5 h	99	58
23	XXXVI	KOH (0,1 mmol)	60	4 h	99	30

\* Se usó MeOH (10 ml) como disolvente.

Ejemplos 24-48

- 10 Hidrogenación catalítica de cetonas o aldehídos usando diversos complejos de rutenio de la invención

El sustrato de hidrogenación (20 mmol), la base (como en la Tabla 2), el *iso*-propanol (10 ml), y el precursor de catalizador RuCl<sub>2</sub>(L4) (0,01 mmol) se colocaron en un reactor a presión y se agitaron en atmósfera de hidrógeno (5 MPa) a la temperatura dada para la cantidad dada de tiempo como se indica en la Tabla 2.

Tabla 2

N.º de Ejemplo	Sustrato	L4	Base	Temp. (°C)	Tiempo de Reacción	Rendimiento GC (%)	ee (%)
24	C	VIII	KOH (1 mmol)	23	5 h	99	30
25	C	XVIII	NaOH (0,1 mmol)	60	2,5 h	99	40
26	D	VIII	KOH (0,1 mmol)	23	2 h	96	62
27	E	V	KOH (1 mmol)	60	2,5 h	30	57
28	F	IV	tBuOK (0,1 mmol)	60	3 h	84	-
29	F	VIII	tBuOK (0,1 mmol)	60	3 h	96	49
30	G	IV	KOH (0,1 mmol)	60	1,5 h	99	-
31	H	VIII	tBuOK (0,1 mmol)	60	0,5 h	99	26 (cis) (95,5 cis/trans)
32	H	XXV	tBuOK (0,1 mmol)	60	1 h	89	31 (cis) (97,3 cis/trans)
33	J	VIII	KOH (0,1 mmol)	60	5 h	54	n.d.
34	L	VIII	KOH (0,1 mmol)	60	2 h	99	65
35	L	XVIII	KOH (0,1 mmol)	60	3 h	99	83
36	N	VIII	KOH (0,1 mmol)	60	3 h	99	35
37	O	IV	KOH (0,1 mmol)	60	5,5 h	88	-
38	P <sup>#</sup>	IV	KOH (4,25 mmol)	60	2 h	99*	-
39	Q	IV	KOH (0,1 mmol)	60	3 h	99	-
40	R	IV	KOH (2 mmol)	45	0,5 h	99	-
41	S	VIII	KOH (0,1 mmol)	60	2 h	95	n.d.
42	T <sup>†</sup>	IV	KOH (0,1 mmol)	45	2 h	99	-
43	U <sup>†</sup>	IV	KOH (1 mmol)	23	2 h	94	-
44	V <sup>†</sup>	IV	KOH (1 mmol)	23	1,5 h	98	-
45	W	IV	tBuOK (0,1 mmol)	60	2 h	99	-
46	X	IV	tBuOK (0,1 mmol)	60	2 h	99	-
47	Y	IV	KOH (0,2 mmol)	23	18 h	52	-
48	Z	VIII	tBuOK (0,1 mmol)	60	2 h	99	80

\*Se usaron 30 ppm de RuCl<sub>2</sub>(IV) como catalizador y metanol (8 ml) como disolvente;  
<sup>†</sup>1,9 mmol  
<sup>#</sup>se usó metanol (10 ml) como disolvente; #85 mmol

## Ejemplos 49-60

5 Hidrogenación catalítica de cetonas usando diversos complejos de rutenio de la invención generados *in-situ* sin base externa

El precursor de rutenio [Ru(COD)(2-metilalilo)<sub>2</sub>] (0,02 mmol), el ligando L4 (0,02 mmol), e isopropanol (1 ml) se colocaron en un vial y se agitaron en atmósfera de argón a 60 °C durante 1 hora. Esta solución se añadió a una solución de sustrato (20 mmol) e isopropanol (9 ml) en un reactor a presión y la mezcla se agitó a 60 °C en hidrógeno (5 MPa) durante un periodo de tiempo como se indica en la Tabla 3.

10 En estos ejemplos la base es el anión del catalizador.

Tabla 3

N.º de Ejemplo	Sustrato	L4	Tiempo	Conv. (%)	ee (%)
49	A	V	16 h	63	38
50	A	VII	2 h	99	57
51	A	VIII	2 h	99	63
52	A	IX	2 h	99	47

(continuación)

N.º de Ejemplo	Sustrato	L4	Tiempo	Conv. (%)	ee (%)
53	A	X	16 h	36	39
54	A	XIX	2 h	99	54
55	A	XXVIII	2 h	99	76
56	D	IX	2 h	80	62
57	B	IX	2 h	99	86
58	I	XXVIII	2 h	53	n.d.
59	K	IX	2 h	89	82
60	M	IV	16 h	26	-

**Ejemplos 61-64**5 Hidrogenación catalítica de cetonas o aldehídos usando diversos complejos de rutenio de la invención generados *in-situ* y una base externa

El precursor de rutenio [Ru(COD)Cl<sub>2</sub>] (0,01 mmol), el ligando L4 (0,01 mmol), la base y una cetona o aldehído se disolvieron en isopropanol (10 ml) en un reactor a presión y se agitaron a 60 °C en hidrógeno (5 MPa) durante el periodo de tiempo como se indica en la Tabla 4.

Tabla 4

N.º de Ejemplo	Sustrato	L4	Base	Tiempo de reacción	Rendimiento (%)	e.e. (%)
61	A	IV	tBuOK (0,1 mmol)	2,5 h	93	-
62	A	VIII	tBuOK (0,1 mmol)	2 h	99	52
63	A	XXXI	tBuOK (0,1 mmol)	1,5 h	99	60
64	P	IV	KOH (0,1 mmol)	2,5 h	99	-

10

Síntesis de los ligandosProcedimiento general de 2-tioeterbenzaldehído

15 El 2-nitrobenzaldehído (33 mmol) y K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (37 mmol) se disolvieron en DMF seco (50 ml) en una atmósfera de nitrógeno. El tiol (35 mmol) se añadió después a temperatura ambiente, mientras se agitaba a una velocidad adecuada para controlar la reacción exotérmica y la mezcla se agitó a 80 °C durante 16 horas. La mezcla se enfrió a temperatura ambiente, se añadió H<sub>2</sub>O (200 ml) y la mezcla se extrajo con MTBE/pentano (1:1). Las capas orgánicas se lavaron con solución acuosa saturada de NH<sub>4</sub>Cl y salmuera, se secaron con MgSO<sub>4</sub> y los disolventes se destilaron a presión reducida. El producto bruto se purificó mediante destilación de bulbo a bulbo o cromatografía en columna (gel de sílice, Pent/Et<sub>2</sub>O).

20 2-(*iso*-Propiltio)benzaldehído CAS: 53606-32-9

2-(Ciclohexiltio)benzaldehído CAS: 503065-08-5

2-(Adamantan-1-iltio)benzaldehído

25 Aceite amarillo denso, 95 % de rendimiento. RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 10,82 (s, 1H), 8,05-7,94 (m, 1H), 7,67-7,47 (m, 3H), 2,06-1,98 (m, 3H), 1,85-1,76 (m, 6H), 1,7-1,53 (m, 6H); RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 193,8 (CH), 140,3 (CH), 139,8 (C), 134,6 (C), 133,4 (CH), 129,5 (CH), 128,0 (CH), 49,7 (C), 43,7 (CH<sub>2</sub>), 36,0 (CH<sub>2</sub>), 30,0 (CH).

2-(Feniltio)benzaldehído CAS: 36943-39-2

2-((2,6-dimetilfenil)tio)benzaldehído CAS: 540774-00-3

2-(naftalen-1-iltio)benzaldehído CAS: 866417-74-5

2-((4-(*terc*-butil)fenil)tio)benzaldehído CAS: 643763-18-2

30 2-((4-fluorofenil)tio)benzaldehído CAS: 643763-14-8

2-(*terc*-butiltio)-4-(trifluorometil)benzaldehído

Aceite amarillo, 87 % de rendimiento. RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 10,79 (d, J<sub>HH</sub> = 0,84 Hz, 1H), 8,1-8,05 (m, 1H), 7,94-7,89 (m, 1H), 7,82-7,74 (m, 1H), 1,31 (s, 9H); RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 192,6 (CH), 142,5 (C), 142,5 (C), 138,1 (C), 137,0 (q, J<sub>CF</sub> = 3,7 Hz, CH), 134,9 (q, J<sub>HH</sub> = 32,8 Hz, C), 129,0 (CH), 126,6 (q, J<sub>HH</sub> = 3,7 Hz, CH), 123,8 (q, J<sub>HH</sub> = 273,1 Hz, CF<sub>3</sub>) 48,8 (C), 31,1 (CH<sub>3</sub>); RMN <sup>19</sup>F (376,5 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ -63,92 (s, 1F).

5 4-bromo-2-(*terc*-butiltio)benzaldehído CAS: 1191415-77-6

3-(*terc*-butiltio)-[1,1'-bifenil]-4-carbaldehído

Sólido rojo pálido, 79 % de rendimiento. RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 10,79 (s, 1H), 8,06-8,01 (m, 1H), 7,90-7,87 (m, 1H), 7,79-7,73 (m, 1H), 7,69-7,64 (m, 2H), 7,52-7,47 (m, 2H), 7,46-7,42 (m, 1H), 1,34 (s, 9H); RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 193,3 (CH), 146,6 (C), 139,5 (C), 138,8 (CH), 138,6 (C), 137,6 (C), 129,4 (CH), 129,0 (CH), 128,8 (CH), 128,5 (CH), 127,7 (CH), 48,0 (C), 31,2 (CH<sub>3</sub>).

4-(*terc*-butil)-2-(*terc*-butiltio)benzaldehído

Aceite amarillo, 96 % de rendimiento. RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 10,71 (d, J<sub>HH</sub> = 0,84 Hz, 1H), 7,90 (d, J<sub>HH</sub> = 8,20 Hz, 1H), 7,65 (d, J<sub>HH</sub> = 2,00 Hz, 1H), 7,55 (ddd, J<sub>HH</sub> = 8,20 Hz, J<sub>HH</sub> = 2,00 Hz, J<sub>HH</sub> = 0,84 Hz, 1H), 1,36 (s, 9H), 1,28 (s, 9H); RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 193,4 (CH), 157,9 (C), 137,7 (CH), 137,4 (C), 136,7 (C), 128,0 (CH), 127,1 (CH), 47,6 (C), 35,4 (C), 31,1 (CH<sub>3</sub>), 31,1 (CH<sub>3</sub>).

2-(*terc*-butiltio)-4,5-dimetoxibenzaldehído

52 % de rendimiento. RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 10,61 (s, 1H), 7,51 (s, 1H), 7,06 (s, 1H), 3,97 (s, 3H), 3,96 (s, 3H), 1,32 (s, 9H); RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 192,5 (CH), 153,0 (C), 150,3 (C), 133,3 (C), 130,5 (C), 121,3 (CH), 109,5 (CH), 56,3 (CH<sub>3</sub>), 56,1 (CH<sub>3</sub>), 47,4 (C), 31,0 (CH<sub>3</sub>).

20 4,5-dimetoxi-2-(*feniltio*)benzaldehído CAS: 213984-03-3

2-((4-(*terc*-butil)fenil)tio)-4,5-dimetoxibenzaldehído

38 % de rendimiento. RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 10,44 (s, 1H), 7,46 (s, 1H), 7,35-7,29 (m, 2H), 7,2-7,14 (m, 2H), 6,86 (s, 1H), 3,95 (s, 3H), 3,83 (s, 3H), 1,28 (s, 9H); RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 190,6 (CH), 154,1 (C), 150,4 (C), 149,4 (C), 132,9 (C), 132,8 (C), 129,7 (C), 129,4 (CH), 126,5 (CH), 116,3 (CH), 110,5 (CH), 56,2 (CH<sub>3</sub>), 34,5 (C), 31,2 (CH<sub>3</sub>).

2,6-bis(*terc*-butiltio)benzaldehído CAS: 918882-57-2

2-(*terc*-butiltio)-5-nitrobenzaldehído

95 % de rendimiento. RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 10,69 (s, 1H), 8,70 (d, J<sub>HH</sub> = 2,7 Hz, 1H), 8,33 (dd, J<sub>HH</sub> = 8,5, 2,7 Hz, 1H), 7,84 (d, J<sub>HH</sub> = 8,5 Hz, 1H), 1,38 (s, 9H); RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 191,3 (CH), 148,7 (C), 145,1 (C), 140,6 (CH), 140,4 (C), 127,2 (CH), 123,4 (CH), 49,8 (C), 31,2 (CH<sub>3</sub>).

2-(*terc*-butiltio)-5-(dimetilamino)benzaldehído

78 % de rendimiento. RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 10,52 (s, 1H), 7,92 (d, J<sub>HH</sub> = 8,8 Hz, 1H), 6,81 (d, J<sub>HH</sub> = 2,7 Hz, 1H), 6,73 (dd, J<sub>HH</sub> = 8,8, 2,7 Hz, 1H), 3,12 (s, 6H), 1,32 (s, 9H); RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 192,0 (CH), 153,3 (C), 138,4 (C), 129,9 (CH), 127,7 (C), 121,3 (CH), 112,1 (CH), 47,1 (C), 40,0 (CH<sub>3</sub>), 31,1 (CH<sub>3</sub>).

35 Procedimiento general de ligandos de base de Schiff tetradentada

El 2-tioeterbenzaldehído (2 equiv.) y la diamina apropiada (1 equiv.) se disolvieron en EtOH (1 M) y se agitaron a 80 °C toda la noche. El disolvente se retiró a presión reducida y el residuo se volvió a disolver en EtOH. En este punto cualquier producto precipitó espontáneamente o el disolvente se evaporó y el residuo se secó en alto vacío dejando un aceite espeso con rendimientos cuantitativos que fue lo suficientemente puro para utilizarse sin purificación adicional.

*N,N'*-Bis(2-(metiltio)enciliden)-1,2-etandiamina (I) CAS: 90148-99-5

*N,N'*-Bis(2-(*iso*-propiltio)enciliden)-1,2-etandiamina (II)

RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 8,91 (s, 2H), 8,0-7,94 (m, 2H), 7,47-7,42 (m, 2H), 7,36-7,24 (m, 4H), 3,98 (s, 4H), 3,15 (hept, J<sub>HH</sub> = 6,68 Hz, 2H), 1,15 (d, J<sub>HH</sub> = 6,68 Hz, 12H); RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 161,4 (CH), 138,1 (C), 136,6 (C), 134,6 (CH), 130,7 (CH), 127,9 (CH), 127,9 (CH), 62,1 (CH<sub>2</sub>), 40,0 (CH), 23,2 (CH<sub>3</sub>).

*N,N'*-Bis(2-(*terc*-butiltio)enciliden)-1,2-etandiamina (IV) CAS: 123746-54-3

(*R,R*)-*N,N'*-Bis(2-(metiltio)enciliden)-1,2-diaminociclohexano (V)

RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 8,64 (s, 2H), 7,79-7,68 (m, 2H), 7,31-7,18 (m, 4H), 7,15-7,05 (m, 2H), 3,48-3,38 (m, 2H), 2,29 (s, 6H), 1,95-1,68 (m, 6H), 1,6-1,41 (m, 2H), RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 158,7 (CH), 139,5 (C),

135,2 (C), 130,6 (CH), 128,5 (CH), 127,8 (CH), 125,6 (CH), 74,6 (CH), 33,4 (CH<sub>2</sub>), 24,9 (CH<sub>2</sub>), 17,1 (CH<sub>3</sub>);

(*R,R*)-*N,N'*-Bis(2-(iso-propiltio)enciliden)-1,2-diaminociclohexano (VI)

5 RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 8,81 (s, 2H), 7,92-7,85 (m, 2H), 7,41-7,35 (m, 2H), 7,29-7,18 (m, 4H), 3,5-3,4 (m, 2H), 3,03 (d, *J*<sub>HH</sub> = 6,68 Hz, 2H), 1,97-1,67 (m, 6H), 1,58-1,45 (m, 2H), 1,1 (d, *J*<sub>HH</sub> = 6,68 Hz, 6H), 1,02 (d, *J*<sub>HH</sub> = 6,68 Hz, 6H); RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 159,4 (CH), 138,4 (C), 136,3 (C), 134,8 (CH), 130,4 (CH), 127,9 (CH), 127,9 (CH), 74,5 (CH), 40,1 (CH), 33,4 (CH<sub>2</sub>), 24,9 (CH<sub>2</sub>), 23,1 (CH<sub>3</sub>), 23,1 (CH<sub>3</sub>).

(*R,R*)-*N,N'*-Bis(2-(ciclohexiltio)enciliden)-1,2-diaminociclohexano (VII)

10 RMN <sup>1</sup>H (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8,88 (s, 2H), 7,89-7,83 (m, 2H), 7,42-7,36 (m, 2H), 7,28-7,21 (m, 2H), 7,21-7,15 (m, 2H), 3,56-3,47 (m, 2H), 2,96-2,86 (m, 2H), 1,92-1,74 (m, 10H), 1,74-1,59 (m, 4H), 1,59-1,45 (m, 4H), 1,35-1,12 (m, 10H); RMN <sup>13</sup>C (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 159,9 (CH), 138,2 (C), 135,3 (C), 134,1 (CH), 130,0 (CH), 127,8 (CH), 127,5 (CH), 73,9 (CH), 48,0 (CH), 33,2 (CH<sub>2</sub>), 33,1 (CH<sub>2</sub>), 33,0 (CH<sub>2</sub>), 25,9 (CH<sub>2</sub>), 25,7 (CH<sub>2</sub>), 24,5 (CH<sub>2</sub>).

(*R,R*)-*N,N'*-Bis(2-(*terc*-butiltio)enciliden)-1,2-diaminociclohexano (VIII)

15 RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 8,98 (s, 2H), 8,0-7,91 (m, 2H), 7,49-7,41 (m, 2H), 7,33-7,23 (m, 4H), 3,53-3,42 (m, 2H), 1,93-1,65 (m, 6H), 1,58-1,45 (m, 2H), 1,16 (s, 18H); RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 160,5 (CH), 141,2 (C), 139,6 (CH), 133,7 (C), 130,0 (CH), 129,4 (CH), 127,9 (CH), 74,5 (CH), 47,5 (C), 33,4 (CH<sub>2</sub>), 31,2 (CH<sub>3</sub>), 24,9 (CH<sub>2</sub>).

(*R,R*)-*N,N'*-Bis(2-(adamant-1-iltio)enciliden)-1,2-diaminociclohexano (IX)

20 RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 9,04 (s, 2H), 7,98-7,88 (m, 2H), 7,48-7,37 (m, 2H), 7,33-7,18 (m, 4H), 3,61-3,47 (m, 2H), 2,04-1,69 (m, 24H), 1,69-1,46 (m, 14H); RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 161,1 (CH), 141,2 (C), 139,4 (CH), 131,1 (C), 129,4 (CH), 129,1 (CH), 127,6 (CH), 73,9 (CH), 49,4 (C), 43,7 (CH<sub>2</sub>), 36,1 (CH<sub>2</sub>), 32,9 (CH<sub>2</sub>), 30,0 (CH), 24,6 (CH<sub>2</sub>).

(*R,R*)-*N,N'*-Bis(2-(feniltio)enciliden)-1,2-diaminociclohexano (X)

25 RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8,74 (s, 2H), 7,9-7,81 (m, 2H), 7,28-7,07 (m, 16H), 3,46-3,34 (m, 2H), 1,9-1,62 (m, 6H), 1,49-1,35 (m, 2H); RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 159,3 (CH), 137,1 (C), 136,4 (C), 135,2 (C), 133,2 (CH), 130,5 (CH), 130,0 (CH), 129,1 (CH), 128,4 (CH), 127,9 (CH), 126,6 (CH), 73,8 (CH), 32,7 (CH<sub>2</sub>), 24,4 (CH<sub>2</sub>).

(*R,R*)-*N,N'*-Bis(2-(2,6-dimetilfeniltio)enciliden)-1,2-diaminociclohexano (XI)

30 RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 8,78 (s, 2H), 7,80-7,75 (m, 2H), 7,24-7,18 (m, 2H), 7,16-7,11 (m, 4H), 7,04-6,99 (m, 4H), 6,46-6,40 (m, 2H), 3,56-3,45 (m, 2H), 2,23 (s, 12H), 1,96-1,75 (m, 6H), 1,63-1,47 (m, 2H); RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 158,3 (CH), 144,2 (C), 139,2 (C), 133,9 (C), 131,4 (C), 130,6 (CH), 129,6 (CH), 128,8 (CH), 128,6 (CH), 126,1 (CH), 125,0 (CH), 74,6 (CH), 33,5 (CH<sub>2</sub>), 24,9 (CH<sub>2</sub>), 21,8 (CH<sub>3</sub>).

(*R,R*)-*N,N'*-Bis(2-(naft-1-iltio)enciliden)-1,2-diaminociclohexano (XII)

35 RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 8,78 (s, 2H), 8,15-8,09 (m, 2H), 7,89-7,77 (m, 6H), 7,49-7,43 (m, 2H), 7,37-7,24 (m, 6H), 7,16-7,1 (m, 2H), 7,10-7,03 (m, 2H), 6,85-6,79 (m, 2H), 3,47-3,37 (m, 2H), 1,88-1,65 (m, 6H), 1,52-1,37 (m, 2H); RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 159,0 (CH), 137,4 (C), 135,9 (C), 134,6 (C), 133,5 (C), 132,3 (C), 132,2 (CH), 130,9 (CH), 130,6 (CH), 129,1 (CH), 128,9 (CH), 127,2 (CH), 126,8 (CH), 126,8 (CH), 126,2 (CH), 125,6 (CH), 74,6 (CH), 33,3 (CH<sub>2</sub>), 24,8 (CH<sub>2</sub>).

(*R,R*)-*N,N'*-Bis(2-(tri-butilfeniltio)enciliden)-1,2-diaminociclohexano (XIII)

40 RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 8,69 (s, 2H), 7,86-7,79 (m, 2H), 7,29-7,14 (m, 10H), 7,14-7,08 (m, 4H), 3,40-3,28 (m, 2H), 1,85-1,73 (m, 2H), 1,73-1,57 (m, 4H), 1,51-1,35 (m, 2H), 1,27 (s, 18H); RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 159,1 (CH), 150,8 (C), 137,0 (C), 136,9 (C), 132,8 (C), 132,7 (CH), 131,1 (CH), 130,7 (CH), 128,6 (CH), 127,7 (CH), 126,7 (CH), 74,3 (CH), 34,8 (C), 33,2 (CH<sub>2</sub>), 31,4 (CH<sub>3</sub>), 24,8 (CH<sub>2</sub>).

(*R,R*)-*N,N'*-Bis(2-(4-fluorofeniltio)enciliden)-1,2-diaminociclohexano (XIV)

45 RMN <sup>1</sup>H (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 8,67 (s, 2H), 7,83-7,77 (m, 2H), 7,26-7,12 (m, 8H), 7,12-7,07 (m, 2H), 6,98-6,89 (m, 4H), 3,44-3,34 (m, 2H), 1,89-1,78 (m, 2H), 1,78-1,66 (m, 4H), 1,52-1,42 (m, 2H); RMN <sup>13</sup>C (125 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 162,6 (d, *J*<sub>CF</sub> = 246,7 Hz, CF), 159,0 (CH), 136,8 (d, *J*<sub>CF</sub> = 47,4 Hz, C), 133,8 (d, *J*<sub>CF</sub> = 8,1 Hz, CH), 131,5 (d, *J*<sub>CF</sub> = 172,3 Hz, CH), 131,3 (d, *J*<sub>CF</sub> = 3,6 Hz, C), 128,3 (d, *J*<sub>CF</sub> = 161,2 Hz, CH), 116,7 (d, *J*<sub>CF</sub> = 21,8 Hz, CH), 74,5 (CH), 33,3 (CH<sub>2</sub>), 24,8 (CH<sub>2</sub>); RMN <sup>19</sup>F (376,5 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ -111,5 (s, 2F).

(*R,R*)-*N,N'*-Bis(2-(*terc*-butiltiio)-4-(trifluorometil)enciliden)-1,2-diaminociclohexano (XV)

50 RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 8,98 (s, 2H), 8,15-8,06 (m, 2H), 7,76-7,69 (m, 2H), 7,59-7,51 (m, 2H), 3,59-3,48 (m, 2H), 1,98-1,65 (m, 8H), 1,6-1,45 (m, 2H), 1,17 (s, 18H); RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 159,5 (CH), 144,3 (C), 136,2 (q, *J*<sub>CF</sub> = 3,7 Hz, CH), 134,8 (C), 131,6 (q, *J*<sub>CF</sub> = 32,4 Hz, C), 128,5 (CH), 125,9 (q, *J*<sub>CF</sub> = 3,7 Hz, CH), 124,2 (q, *J*<sub>CF</sub> = 272,3 Hz, CF<sub>3</sub>), 74,5 (CH), 48,3 (C), 33,2 (CH<sub>2</sub>), 31,1 (CH<sub>3</sub>), 24,8 (CH<sub>2</sub>).

(*R,R*)-*N,N'*-Bis(2-(*terc*-butiltio)-4-bromenciliden)-1,2-diaminociclohexano (XVI)

55 RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 8,87 (s, 2H), 7,88-7,81 (m, 2H), 7,66-7,6 (m, 2H), 7,47-7,4 (m, 2H), 3,52-3,39 (m, 2H), 1,91-1,64 (m, 6H), 1,56-1,44 (m, 2H), 1,18 (s, 18H); RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 159,6 (CH), 141,5 (CH), 140,1 (C), 135,7 (C), 132,6 (CH), 129,4 (CH), 123,8 (C), 74,5 (CH), 48,2 (C), 33,3 (CH<sub>2</sub>), 31,1 (CH<sub>3</sub>), 24,8 (CH<sub>2</sub>).

*(R,R)-N,N'*-Bis((3-(*terc*-butiltio)-[1,1'-bifenil]-4-il)metilen)-1,2-diaminociclohexano (**XXVII**)

RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 9,02 (s, 2H), 8,10-8,04 (m, 2H), 7,73-7,69 (m, 2H), 7,6-7,52 (m, 6H), 7,46-7,38 (m, 4H), 7,38-7,30 (m, 2H), 3,57-3,47 (m, 2H), 1,93-1,71 (m, 6H), 1,61-1,48 (m, 2H), 1,22 (s, 18H); RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 160,2 (CH), 142,7 (C), 140,2 (C), 140,0 (C), 138,0 (CH), 134,2 (C), 129,2 (CH), 128,4 (CH), 128,2 (CH), 128,0 (CH), 127,4 (CH), 74,7 (CH), 47,7 (C), 33,4 (CH<sub>2</sub>), 31,2 (CH<sub>3</sub>), 24,9 (CH<sub>2</sub>).

*(R,R)-N,N'*-Bis(2-(*terc*-butiltio)-4-*terc*-butilbenciliden)-1,2-diaminociclohexano (**XXVIII**)

RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 8,97 (s, 2H), 7,97-7,9 (m, 2H), 7,54-7,49 (m, 2H), 7,41-7,34 (m, 2H), 3,56-3,44 (m, 2H), 1,95-1,71 (m, 6H), 1,61-1,50 (m, 2H), 1,32 (s, 18H), 1,20 (s, 18H); RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 160,3 (CH), 153,4 (C), 138,4 (C), 136,7 (CH), 133,2 (C), 127,5 (CH), 126,6 (CH), 74,5 (CH), 47,3 (C), 34,8 (C), 33,5 (CH<sub>2</sub>), 31,2 (CH<sub>3</sub>), 25,0 (CH<sub>2</sub>).

*(R,R)-N,N'*-Bis(2-(*terc*-butiltio)-4,5-dimetoxibenciliden)-1,2-diaminociclohexano (**XXIX**)

RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8,88 (s, 2H), 7,51 (s, 2H), 6,91 (s, 2H), 3,87 (s, 6H), 3,86 (s, 6H), 3,51-3,42 (m, 2H), 1,92-1,71 (m, 6H), 1,58-1,46 (m, 2H), 1,15 (s, 18H); RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 160,2 (CH), 149,9 (C), 149,8 (C), 134,4 (C), 125,4 (C), 120,9 (CH), 109,4 (CH), 73,9 (CH), 56,0 (CH<sub>3</sub>), 56,0 (CH<sub>3</sub>), 47,2 (C), 33,0 (CH<sub>2</sub>), 30,9 (CH<sub>3</sub>), 24,6 (CH<sub>2</sub>).

*(R,R)-N,N'*-Bis(2-(4-(*terc*-butilfenil)tio)-4,5-dimetoxibenciliden)-1,2-diaminociclohexano (**XXI**)

RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 8,66 (s, 2H), 7,48 (s, 2H), 7,21-7,14 (m, 4H), 6,98-6,92 (m, 4H), 6,84 (s, 2H), 3,80 (s, 6H), 3,73 (s, 6H), 3,34-3,25 (m, 2H), 1,85-1,72 (m, 2H), 1,72-1,56 (m, 4H), 1,48-1,33 (m, 2H), 1,25 (s, 18H); RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 159,1 (CH), 151,6 (C), 150,2 (C), 149,7 (C), 134,9 (C), 132,0 (C), 128,4 (CH), 126,5 (C), 126,5 (CH), 117,5 (CH), 110,0 (CH), 73,9 (CH), 56,2 (CH<sub>3</sub>), 56,2 (CH<sub>3</sub>), 34,7 (C), 33,3 (CH<sub>2</sub>), 31,3 (CH<sub>3</sub>), 24,9 (CH<sub>2</sub>).

*(1R,2R)-N,N'*-bis(2,6-bis(*terc*-butiltio)benciliden)-1,2-diaminociclohexano (**XXII**)

RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 8,71 (s, 2H), 7,56 (d, *J*<sub>HH</sub> = 7,72 Hz, 4H), 7,25 (t, *J*<sub>HH</sub> = 7,72 Hz, 2H), 3,65-3,57 (m, 2H), 1,98-1,45 (m, 8H), 1,19 (s, 36H); RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 160,5 (CH), 148,0 (C), 138,5 (CH), 134,2 (C), 127,7 (CH), 74,4 (CH), 47,8 (C), 32,2 (CH<sub>2</sub>), 31,3 (CH<sub>3</sub>), 23,9 (CH<sub>2</sub>).

*(1R,2R)-N,N'*-bis((1-*terc*-butiltionaftalen-2-il)metilen)-1,2-diaminociclohexano (**XXIII**)

RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, Tolueno-*d*<sub>6</sub> 60 °C): δ 9,60 (s, 2H), 8,93 (d, *J*<sub>HH</sub> = 8,7 Hz, 2H), 8,48 (d, *J*<sub>HH</sub> = 8,8 Hz, 2H), 7,53 (d, *J*<sub>HH</sub> = 8,7 Hz, 2H), 7,45 (d, *J*<sub>HH</sub> = 8,0 Hz, 2H), 7,32-7,23 (m, 2H), 7,23-7,13 (m, 2H), 3,86-3,66 (m, 2H), 2,05-1,70 (m, 6H), 1,56-1,40 (m, 2H), 1,07 (s, 18H); RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, Tolueno-*d*<sub>6</sub>): δ 161,7 (CH), 141,0 (C), 138,0 (C), 135,5 (C), 133,4 (C), 129,5 (CH), 128,5 (CH), 128,4 (CH), 127,0 (CH), 126,4 (CH), 125,6 (CH), 75,1 (CH), 49,4 (C), 33,6 (CH<sub>2</sub>), 31,8 (CH<sub>3</sub>), 25,0 (CH<sub>2</sub>).

*N,N'*-Bis(2-(*terc*-butiltio)benciliden)propan-1,3-diamina (**XXXII**)

RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 9,11 (s, 2H), 8,11 (dd, *J*<sub>HH</sub> = 7,6, 1,7 Hz, 2H), 7,56 (dd, *J*<sub>HH</sub> = 7,4, 1,4 Hz, 2H), 7,46-7,34 (m, 4H), 3,74 (td, *J*<sub>HH</sub> = 3,5, 1,0 Hz, 4H), 2,06 (pent, *J*<sub>HH</sub> = 6,9 Hz, 2H), 1,24 (s, 18H); RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 161,6 (CH), 141,2 (C), 139,9 (CH), 133,8 (C), 130,2 (CH), 129,6 (CH), 127,7 (CH), 59,6 (CH<sub>2</sub>), 47,6 (C), 32,7 (CH<sub>2</sub>), 31,2 (CH<sub>3</sub>).

*N,N'*-Bis(2-(*terc*-butiltio)benciliden)-2,2-dimetilpropan-1,3-diamina (**XXXIII**)

RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 9,09 (s, 2H), 8,18 (dd, *J*<sub>HH</sub> = 7,7, 1,8 Hz, 2H), 7,56 (dd, *J*<sub>HH</sub> = 7,6, 1,4 Hz, 2H), 7,47-7,34 (m, 4H), 3,56 (d, *J*<sub>HH</sub> = 1-3 Hz, 4H), 1,24 (s, 18H), 1,02 (s, 6H); RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 161,5 (CH), 141,3 (C), 139,9 (CH), 133,8 (C), 130,2 (CH), 129,6 (CH), 127,9 (CH), 70,7 (CH<sub>2</sub>), 47,5 (C), 37,6 (C), 31,2 (CH<sub>3</sub>), 24,9 (CH<sub>3</sub>).

*(R,R)-N,N'*-Bis(2-(*terc*-butiltio)-5-nitrobenciliden)-1,2-diaminociclohexano (**XXXIV**)

RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 8,94 (s, 2H), 8,78 (d, *J*<sub>HH</sub> = 2,6 Hz, 2H), 8,06 (dd, *J*<sub>HH</sub> = 8,5, 2,8 Hz, 2H), 7,63 (d, *J*<sub>HH</sub> = 8,5 Hz, 2H), 3,64-3,52 (m, 2H), 2,00-1,73 (m, 6H), 1,61-1,47 (m, 2H), 1,16 (s, 18H); RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 158,7 (CH), 148,6 (C), 142,2 (C), 141,9 (C), 140,0 (CH), 123,7 (CH), 122,5 (CH), 74,3 (CH), 49,3 (C), 33,1 (CH<sub>2</sub>), 31,1 (CH<sub>3</sub>), 24,7 (CH<sub>2</sub>).

*(R,R)-N,N'*-Bis(2-(*terc*-butiltio)-5-(dimetilamino)benciliden)-1,2-diaminociclohexano (**XXXV**)

RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 8,89 (s, 2H), 6,75 (d, *J*<sub>HH</sub> = 2,8 Hz, 2H), 6,62 (dd, *J*<sub>HH</sub> = 8,8, 2,7 Hz, 2H), 2,94 (s, 12H), 1,22 (s, 18H); RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 160,7 (CH), 151,0 (C), 134,1 (C), 128,7 (C), 121,7 (CH), 113,1 (CH), 74,0 (CH), 47,0 (C), 40,2 (CH<sub>3</sub>), 33,3 (CH<sub>2</sub>), 31,2 (CH<sub>3</sub>), 24,7 (CH<sub>2</sub>).

*(R)-N,N'*-Bis(2-(*terc*-butiltio)benciliden)propan-1,2-diamina (**XXXVI**)

RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 9,07 (s, 1H), 9,04 (s, 1H), 8,09-8,02 (m, 2H), 7,54-7,50 (m, 2H), 7,41-7,31 (m, 4H), 3,89-3,73 (m, 3H), 1,32 (d, *J*<sub>HH</sub> = 6,0 Hz, 3H), 1,21 (s, 9H), 1,20 (s, 9H); RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 162,5 (CH), 160,6 (CH), 141,1 (C), 141,0 (C), 139,8 (CH), 133,9 (C), 133,9 (C), 130,3 (CH), 130,2 (CH), 129,6 (CH), 129,5 (CH), 127,9 (CH), 127,8 (CH), 68,4 (CH<sub>2</sub>), 67,0 (CH), 47,6 (C), 47,6 (C), 31,2 (CH<sub>3</sub>), 20,8 (CH<sub>3</sub>).

**Procedimiento general para la síntesis de los ligandos tetradentados de diamina XXIV-XXXI**

El ligando de base de Schiff apropiado se añadió a una suspensión de NaBH<sub>4</sub> (2,2 equiv.) en EtOH (1 M) a

temperatura ambiente. La mezcla se calentó a reflujo mientras que se agitaba durante 4 h, luego se enfrió a temperatura ambiente. La solución de NaOH (5 % p/p en H<sub>2</sub>O) se añadió y la agitación se continuó durante 30 min. La mezcla se diluyó con MTBE y se extrajo. La capa orgánica se lavó con solución acuosa saturada de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y se secó con MgSO<sub>4</sub>. El disolvente se evaporó y el residuo se purificó mediante cromatografía en columna (gel de sílice, Hept/acetato de etilo 5:1 con 2 % Et<sub>3</sub>N).

(1*R*,2*R*)-*N,N'*-Bis(2-(ciclohexiltio)encil)-1,2-diaminociclohexano (**XXIV**)

RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7,46-7,34 (m, 4H), 7,21-7,12 (m, 4H), 4,01 (d, *J*<sub>HH</sub> = 13,41 Hz, 2H), 3,81 (d, *J*<sub>HH</sub> = 13,41 Hz, 2H), 3,15-3,00 (m, 2H), 2,32-2,13 (m, 4H), 2,09-1,84 (m, 6H), 1,82-1,64 (m, 6H), 1,64-1,52 (m, 2H), 1,45-1,15 (m, 12H), 1,15-0,97 (m, 2H); RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 142,1 (C), 134,4 (C), 131,7 (CH), 129,2 (CH), 127,0 (CH), 126,5 (CH), 61,1 (CH), 49,1 (CH<sub>2</sub>), 46,6 (CH), 33,4 (CH<sub>2</sub>), 31,7 (CH<sub>2</sub>), 26,1 (CH<sub>2</sub>), 25,8 (CH<sub>2</sub>), 25,1 (CH<sub>2</sub>).

(1*R*,2*R*)-*N,N'*-Bis(2-(terc-butiltio)encil)-1,2-diaminociclohexano (**XXV**)

RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7,56-7,48 (m, 4H), 7,35-7,27 (m, 2H), 7,18 (d, *J*<sub>HH</sub> = 13,4 Hz, 2H), 4,14 (d, *J*<sub>HH</sub> = 13,4 Hz, 2H), 3,97-3,85 (m, 2H), 2,28-2,12 (m, 4H), 1,98 (s, 2H), 1,81-1,62 (m, 2H), 1,35-1,15 (m, 20H), 1,13-0,95 (m, 2H); RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 146,2 (C), 138,7 (CH), 131,8 (C), 129,4 (CH), 129,0 (CH), 126,5 (CH), 61,0 (CH), 49,4 (CH<sub>2</sub>), 47,0 (C), 31,8 (CH<sub>2</sub>), 31,2 (CH<sub>3</sub>), 25,1 (CH<sub>2</sub>).

(1*R*,2*R*)-*N,N'*-Bis(2-(feniltio)encil)-1,2-diaminociclohexano (**XXVI**)

RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7,49-7,44 (m, 2H), 7,28-7,12 (m, 16H), 3,99 (d, *J*<sub>HH</sub> = 13,44 Hz, 2H), 3,8 (d, *J*<sub>HH</sub> = 13,44 Hz, 2H), 2,30-2,17 (m, 2H), 2,17-2,06 (m, 2H), 2,06-1,87 (m, 2H), 1,73-1,60 (m, 2H), 1,24-1,13 (m, 2H), 1,07-0,92 (m, 2H); RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 142,2 (C), 136,4 (C), 134,1 (C), 132,9 (CH), 130,2 (CH), 129,6 (CH), 129,1 (CH), 127,7 (CH), 127,6 (CH), 126,5 (CH), 61,1 (CH), 49,1 (CH<sub>2</sub>), 31,6 (CH<sub>2</sub>), 25,0 (CH<sub>2</sub>).

(1*R*,2*R*)-*N,N'*-Bis(2-(naft-1-il)encil)-1,2-diaminociclohexano (**XXVII**)

RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 8,21 (d, *J*<sub>HH</sub> = 8,32 Hz, 2H), 7,86 (d, *J*<sub>HH</sub> = 7,96 Hz, 2H), 7,79 (d, *J*<sub>HH</sub> = 7,92 Hz, 2H), 7,58-7,39 (m, 6H), 7,39-7,27 (m, 4H), 7,12 (t, *J*<sub>HH</sub> = 7,32 Hz, 2H), 7,01 (t, *J*<sub>HH</sub> = 7,28 Hz, 2H), 6,87 (d, *J*<sub>HH</sub> = 7,64 Hz, 2H), 4,14 (d, *J*<sub>HH</sub> = 13,4 Hz, 2H), 3,94 (d, *J*<sub>HH</sub> = 13,4 Hz, 2H), 2,45-2,33 (m, 2H), 2,23-2,09 (m, 2H), 1,78-1,60 (m, 2H), 1,43-1,01 (m, 4H), 0,94-0,76 (m, 2H); RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 139,8 (C), 135,8 (C), 134,6 (C), 133,4 (C), 132,1 (C), 131,8 (CH), 131,0 (CH), 130,2 (CH), 129,0 (CH), 129,0 (CH), 128,3 (CH), 127,2 (CH), 126,8 (CH), 126,2 (CH), 125,6 (CH), 61,2 (CH), 49,1 (CH<sub>2</sub>), 31,3 (CH<sub>2</sub>), 25,2 (CH<sub>2</sub>).

(1*R*,2*R*)-*N,N'*-Bis(2-(terc-butiltio)encil)-1,2-difeniletan-1,2-diamina (**XXXI**)

RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7,50-7,43 (m, 2H), 7,40-7,33 (m, 2H), 7,31-7,23 (m, 2H), 7,21-7,04 (m, 12H), 3,86 (d, *J*<sub>HH</sub> = 13,36 Hz, 2H), 3,70 (d, *J*<sub>HH</sub> = 13,36 Hz, 2H), 3,69 (s, 2H), 1,32 (s, 2H), 1,14 (s, 18H); RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 145,7 (C), 141,3 (C), 138,7 (CH), 131,9 (C), 129,8 (CH), 128,8 (CH), 128,1 (CH), 127,8 (CH), 126,7 (CH), 126,6 (CH), 68,8 (CH), 50,4 (CH<sub>2</sub>), 47,0 (C), 31,0 (CH<sub>3</sub>).

Procedimiento general para la síntesis de los complejos diclorados de rutenio.

Una mezcla equimolar de RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> y el ligando tetradentado apropiado se disolvió en tolueno (0,5-1 M) en nitrógeno y se agitó a 80 °C toda la noche. Después de enfriar a temperatura ambiente, la mezcla se concentró y el complejo se precipitó con la adición de Et<sub>2</sub>O o hexano. Alternativamente, el complejo de rutenio bruto se purificó por filtración a través de óxido de aluminio enjuagando primeramente con tolueno, luego con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> para eluir el complejo.

(*R,R*)-RuCl<sub>2</sub>(I)

RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 8,90 (s, 2H), 7,92-7,80 (m, 2H), 7,67-7,44 (m, 6H), 4,24 (s, 4H), 2,68 (s, 6H); RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 161,9 (CH), 136,8 (CH), 135,3 (C), 133,8 (CH), 132,6 (CH), 129,6 (CH), 128,8 (C), 64,6 (CH<sub>2</sub>), 28,2 (CH<sub>3</sub>).

(*R,R*)-RuCl<sub>2</sub>(II)

RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 8,90 (s, 2H), 7,81-7,74 (m, 2H), 7,63-7,52 (m, 6H), 4,19 (s, 4H), 3,52 (hept, *J*<sub>HH</sub> = 6,7 Hz, 2H), 1,19 (d, *J*<sub>HH</sub> = 6,7 Hz, 12H); RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 162,2 (CH), 138,1 (C), 136,4 (CH), 136,4 (CH), 131,6 (CH), 130,1 (CH), 123,8 (C), 64,9 (CH<sub>2</sub>), 46,6 (CH), 22,0 (CH<sub>3</sub>).

(*R,R*)-RuCl<sub>2</sub>(III)

RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 8,76 (s, 2H), 7,80-7,73 (m, 2H), 7,65-7,52 (m, 6H), 3,93-3,81 (m, 2H), 3,23-3,10 (m, 2H), 2,83-2,69 (m, 2H), 2,26-2,12 (m, 2H), 2,12-2,01 (m, 2H), 2,01-1,88 (m, 2H), 1,78-1,59 (m, 6H), 1,56-1,38 (m, 6H), 1,38-1,21 (m, 2H), 1,21-1,07 (m, 2H), 1,04-0,89 (m, 2H), 0,78-0,64 (m, 2H); RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 159,3 (CH), 139,0 (C), 136,7 (CH), 136,2 (CH), 131,3 (CH), 129,9 (CH), 122,8 (C), 72,1 (CH), 53,6 (CH), 33,3 (CH<sub>2</sub>), 31,4 (CH<sub>2</sub>), 31,3 (CH<sub>2</sub>), 27,2 (CH<sub>2</sub>), 26,5 (CH<sub>2</sub>), 25,8 (CH<sub>2</sub>), 24,9 (CH<sub>2</sub>).

(*R,R*)-RuCl<sub>2</sub>(IV) CAS: 208832-52-4

(*R,R*)-RuCl<sub>2</sub>(V)

RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 8,80 (s, 2H), 7,89-7,80 (m, 2H), 7,66-7,56 (m, 4H), 7,56-7,48 (m, 2H), 4,00-3,86 (m, 2H), 2,87-2,75 (m, 2H), 2,72-2,57 (m, 6H), 2,15-2,00 (m, 2H), 2,00-1,84 (m, 2H), 1,57-1,40 (m, 2H); RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 159,0 (CH), 137,4 (CH), 136,0 (C), 133,5 (CH), 132,5 (CH), 129,6 (CH), 128,4 (C), 72,4

(CH), 31,1 (CH<sub>2</sub>), 27,8 (CH<sub>3</sub>), 25,0 (CH<sub>2</sub>).

(*R,R*)-RuCl<sub>2</sub>(**VI**)

5 RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 8,74 (s, 2H), 7,80-7,74 (m, 2H), 7,69-7,44 (m, 8H), 3,93-3,81 (m, 2H), 3,47 (hept, J<sub>HH</sub> = 6,7 Hz, 2H), 2,84-2,71 (m, 2H), 2,14-2,01 (m, 2H), 2,01-1,85 (m, 2H), 1,43 (d, J<sub>HH</sub> = 6,7 Hz, 6H), 0,91 (d, J<sub>HH</sub> = 6,7 Hz, 6H); RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 159,5 (CH), 138,9 (C), 137,0 (CH), 136,1 (CH), 131,5 (CH), 130,0 (CH), 123,0 (C), 72,1 (CH), 46,2 (CH), 31,3 (CH<sub>2</sub>), 24,9 (CH<sub>2</sub>), 22,9 (CH<sub>3</sub>), 21,1 (CH<sub>3</sub>).

(*R,R*)-RuCl<sub>2</sub>(**VII**)

10 RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 8,76 (s, 2H), 7,80-7,73 (m, 2H), 7,65-7,52 (m, 6H), 3,93-3,81 (m, 2H), 3,22-3,10 (m, 2H), 2,82-2,69 (m, 2H), 2,23-2,13 (m, 2H), 2,13-2,01 (m, 2H), 2,01-1,88 (m, 2H), 1,78-1,59 (m, 6H), 1,56-1,38 (m, 6H), 1,36-1,21 (m, 2H), 1,21-1,07 (m, 2H), 1,05-0,90 (m, 2H), 0,78-0,64 (m, 2H); RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 159,3 (CH), 139,0 (C), 136,7 (CH), 136,2 (CH), 131,3 (CH), 129,9 (CH), 122,8 (C), 72,1 (CH), 53,6 (CH), 33,3 (CH<sub>2</sub>), 31,4 (CH<sub>2</sub>), 31,3 (CH<sub>2</sub>), 27,2 (CH<sub>2</sub>), 26,5 (CH<sub>2</sub>), 25,8 (CH<sub>2</sub>), 24,9 (CH<sub>2</sub>).

(*R,R*)-RuCl<sub>2</sub>(**VIII**) CAS: 208832-56-8

(*R,R*)-RuCl<sub>2</sub>(**X**)

15 RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 8,79 (s, 2H), 7,66-7,57 (m, 2H), 7,47-7,40 (m, 2H), 7,40-7,27 (m, 8H), 7,27-7,20 (m, 2H), 7,20-7,13 (m, 4H), 3,97-3,86 (m, 2H), 2,89-2,75 (m, 2H), 2,18-2,04 (m, 2H), 2,04-1,87 (m, 2H), 1,57-1,42 (m, 2H); RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 160,3 (CH), 137,6 (C), 137,2 (CH), 134,7 (C), 133,8 (CH), 133,0 (CH), 132,3 (CH), 129,7 (C), 129,5 (CH), 129,2 (CH), 128,9 (CH), 71,7 (CH), 31,3 (CH<sub>2</sub>), 25,0 (CH<sub>2</sub>);

(*R,R*)-RuCl<sub>2</sub>(**XIV**)

20 RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 8,81 (s, 2H), 7,64-7,59 (m, 2H), 7,54-7,45 (m, 4H), 7,45-7,38 (m, 2H), 7,38-7,31 (m, 2H), 7,17-7,07 (m, 2H), 6,94-6,83 (m, 4H), 3,97-3,85 (m, 2H), 2,90-2,76 (m, 2H), 2,18-2,06 (m, 2H), 2,04-1,91 (m, 2H), 1,59-1,44 (m, 2H); RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 165,1 (C), 162,6 (C), 160,4 (CH), 137,4 (CH), 136,4 (CH), 136,3 (CH), 134,0 (C), 132,8 (C), 132,8 (C), 132,4 (CH), 130,3 (C), 128,8 (CH), 116,4 (CH), 116,2 (CH), 71,5 (CH), 31,3 (CH<sub>2</sub>), 24,9 (CH<sub>2</sub>); RMN <sup>19</sup>F (376,5 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ -111,3 (s, 2F).

(*R,R*)-RuCl<sub>2</sub>(**XV**)

25 RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 8,81 (s, 2H), 7,97 (s, 2H), 7,90-7,72 (m, 4H), 4,02-3,91 (m, 2H), 2,78-2,66 (m, 2H), 2,13-1,87 (m, 4H), 1,49-1,41 (m, 2H), 1,37 (s, 18H); RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 160,1 (CH), 142,5 (C), 136,6 (CH), 133,9 (q, J<sub>CF</sub> = 3,7 Hz, CH), 131,8 (q, J<sub>CF</sub> = 33,2 Hz, C), 126,7 (q, J<sub>CF</sub> = 3,5 Hz, CH), 125,7 (C), 123,9 (q, J<sub>CF</sub> = 269,0 Hz, CF<sub>3</sub>), 72,5 (CH), 57,4 (C), 31,7 (CH<sub>2</sub>), 28,9 (CH<sub>3</sub>), 24,7 (CH<sub>2</sub>); RMN <sup>19</sup>F (376,5 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ -63,27 (s, 6F).

(*R,R*)-RuCl<sub>2</sub>(**XVI**)

30 RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8,68 (s, 2H), 7,92-7,84 (m, 2H), 7,67-7,63 (m, 2H), 7,46-7,40 (m, 2H), 4,04-3,93 (m, 2H), 2,77-2,62 (m, 2H), 2,10-1,85 (m, 4H), 1,43-1,38 (m, 2H), 1,41 (s, 18H); RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 159,6 (CH), 139,4 (CH), 137,5 (C), 137,1 (CH), 132,6 (CH), 125,9 (C), 124,0 (C), 71,4 (CH), 56,9 (C), 31,1 (CH<sub>2</sub>), 29,0 (CH<sub>3</sub>), 24,3 (CH<sub>2</sub>).

(*R,R*)-RuCl<sub>2</sub>(**XVII**)

35 RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 8,80 (s, 2H), 8,00 (s, 2H), 7,91-7,78 (m, 2H), 7,78-7,64 (m, 6H), 7,61-7,38 (m, 6H), 4,08-3,87 (m, 2H), 2,84-2,66 (m, 2H), 2,16-1,89 (m, 4H), 1,63-1,37 (m, 2H), 1,42 (s, 18H); RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 160,2 (CH), 143,2 (C), 139,5 (C), 138,1 (C), 136,9 (CH), 135,7 (CH), 129,4 (CH), 128,7 (CH), 128,1 (CH), 127,5 (CH), 125,4 (C), 72,0 (CH), 56,4 (C), 31,7 (CH<sub>2</sub>), 29,2 (CH<sub>3</sub>), 24,9 (CH<sub>2</sub>).

(*R,R*)-RuCl<sub>2</sub>(**XVIII**)

40 RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 8,71 (s, 2H), 7,77-7,69 (m, 2H), 7,62-7,51 (m, 4H), 3,98-3,84 (m, 2H), 2,80-2,63 (m, 2H), 2,12-1,97 (m, 2H), 1,97-1,83 (m, 2H), 1,83-1,64 (m, 2H), 1,39 (s, 18H), 1,36 (s, 18H); RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 160,3 (CH), 154,4 (C), 136,4 (C), 136,3 (CH), 134,3 (CH), 126,9 (CH), 124,7 (C), 71,6 (CH), 56,0 (C), 35,3 (C), 31,7 (CH<sub>2</sub>), 31,1 (CH<sub>3</sub>), 29,2 (CH<sub>3</sub>), 24,9 (CH<sub>2</sub>).

(*R,R*)-RuCl<sub>2</sub>(**XIX**)

45 RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 8,62 (s, 2H), 7,23 (s, 2H), 7,07 (s, 2H), 3,96 (s, 6H), 3,94 (s, 6H), 3,93-3,85 (m, 2H), 2,77-2,66 (m, 2H), 2,11-1,85 (m, 4H), 1,58-1,41 (m, 2H), 1,37 (s, 18H); RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 159,6 (CH), 150,2 (C), 150,0 (C), 132,2 (C), 119,8 (CH), 118,7 (CH), 117,7 (C), 71,5 (CH), 56,5 (CH<sub>3</sub>), 56,4 (CH<sub>3</sub>), 56,1 (C), 31,7 (CH<sub>2</sub>), 29,3 (CH<sub>3</sub>), 24,9 (CH<sub>2</sub>).

(*R,R*)-RuCl<sub>2</sub>(**XXI**)

50 RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 8,72 (s, 2H), 7,41-7,09 (m, 12H), 3,90 (s, 6H), 3,58 (s, 6H), 2,89-2,77 (m, 2H), 2,17-2,03 (m, 2H), 2,03-1,87 (m, 2H), 1,87-1,68 (m, 2H), 1,57-1,43 (m, 2H), 1,30 (s, 18H); RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 158,9 (CH), 152,5 (C), 151,8 (C), 149,4 (C), 135,0 (CH), 133,8 (C), 133,2 (CH), 132,8 (C), 128,6 (C), 126,0 (CH), 118,9 (CH), 71,3 (CH), 56,5 (CH<sub>3</sub>), 56,1 (CH<sub>3</sub>), 35,0 (C), 31,4 (CH<sub>3</sub>), 31,3 (CH<sub>2</sub>), 25,0 (CH<sub>2</sub>).

(*R,R*)-RuCl<sub>2</sub>(**XXII**)

55 RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 10,12 (s, 2H), 7,86-7,74 (m, 4H), 7,50 (dd, J<sub>HH</sub> = 7,83 Hz, J<sub>HH</sub> = 7,83 Hz, 2H), 4,07-3,93 (m, 2H), 2,80-2,67 (m, 2H), 2,16-1,92 (m, 4H), 1,49-1,39 (m, 2H), 1,36 (s, 18H), 1,32 (s, 18H); RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 162,6 (CH), 142,7 (C), 142,0 (CH), 139,1 (C), 139,0 (CH), 129,3 (CH), 125,9 (C), 73,5 (CH), 56,4 (C), 49,0 (C), 32,4 (CH<sub>2</sub>), 31,4 (CH<sub>3</sub>), 29,1 (CH<sub>3</sub>), 25,0 (CH<sub>2</sub>).

(*R,R*)-RuCl<sub>2</sub>(**XXV**)

60 RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 7,72-7,64 (m, 2H), 7,50-7,34 (m, 6H), 4,79 (t, J<sub>HH</sub> = 11,5 Hz, 2H), 4,17 (d, J<sub>HH</sub> = 11,5 Hz, 2H), 3,66-3,52 (m, 2H), 2,93-2,82 (m, 2H), 2,82-2,71 (m, 2H), 1,90-1,75 (m, 2H), 1,43 (s, 18H), 1,32-1,24 (m, 2H), 1,20-1,05 (m, 2H); RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 142,7 (C), 137,1 (CH), 131,7 (CH), 130,2 (CH), 129,5

## ES 2 624 265 T3

(C), 128,7 (CH), 65,1 (CH), 54,4 (C), 53,4 (CH<sub>2</sub>), 31,3 (CH<sub>2</sub>), 30,1 (CH<sub>3</sub>), 25,1 (CH<sub>2</sub>).

(*R,R*)-RuCl<sub>2</sub>(**XXVI**)

RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 7,74-7,49 (m, 4H), 7,42-7,33 (m, 2H), 7,33-7,23 (m, 4H), 7,23-7,10 (m, 6H), 6,83 (s, 2H), 4,78 (t, *J*<sub>HH</sub> = 11,6 Hz, 2H), 4,24 (d, *J*<sub>HH</sub> = 11,6 Hz, 2H), 4,30-4,12 (m, 2H), 3,10-2,93 (m, 2H), 2,93-2,78 (m, 2H), 2,00-1,81 (m, 2H), 1,46-1,15 (m, 4H); RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 136,9 (C), 135,1 (C), 133,9 (CH), 132,1 (CH), 129,8 (CH), 129,4 (CH), 129,4 (CH), 128,3 (CH), 64,9 (CH), 52,5 (CH<sub>2</sub>), 31,3 (CH<sub>2</sub>), 25,2 (CH<sub>2</sub>).

RuCl<sub>2</sub>(**XXXII**)

RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 8,64 (s, 2H), 7,75-7,60 (m, 2H), 7,60-7,42 (m, 4H), 7,42-7,22 (m, 2H), 5,18-4,95 (m, 2H), 3,97-3,83 (m, 2H), 2,38-2,18 (m, 2H), 1,32 (s, 18H); RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 164,7 (CH), 139,0 (C), 137,0 (CH), 134,5 (CH), 130,2 (CH), 129,9 (CH), 126,6 (C), 62,1 (CH<sub>2</sub>), 55,1 (C), 28,7 (CH<sub>3</sub>), 28,3 (CH<sub>2</sub>).

RuCl<sub>2</sub>(**XXXIII**)

Isómero 1: RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 8,50 (s, 2H), 7,70-7,59 (m), 7,59-7,42 (m), 7,42-7,25 (m), 4,95 (d, *J*<sub>HH</sub> = 11 Hz, 2H), 3,48 (d, *J*<sub>HH</sub> = 11 Hz, 2H), 1,32 (s, 18H), 1,15 (s, 6H); RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 165,1 (CH), 138,9 (C), 137,1 (CH), 134,6 (CH), 130,3 (CH), 129,9 (CH), 126,4 (C), 75,1 (CH<sub>2</sub>), 55,1 (C), 36,4 (C), 28,7 (CH<sub>3</sub>), 26,1 (CH<sub>3</sub>).

Isómero 2: RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 8,42 (s, 2H), 7,70-7,59 (m), 7,59-7,42 (m), 7,42-7,25 (m), 5,24 (d, *J*<sub>HH</sub> = 11 Hz, 2H), 3,51 (d, *J*<sub>HH</sub> = 11 Hz, 2H), 1,38 (s, 18H), 1,13 (s, 6H); RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 166,2 (CH), 139,5 (C), 136,6 (CH), 134,3 (CH), 129,9 (CH), 129,7 (CH), 129,2 (C), 76,7 (CH<sub>2</sub>), 55,0 (C), 36,2 (C), 29,3 (CH<sub>3</sub>), 27,3 (CH<sub>3</sub>).

(*R,R*)-RuCl<sub>2</sub>(**XXXIV**)

RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 8,94 (s, 2H), 8,78 (d, *J*<sub>HH</sub> = 2,7 Hz, 2H), 8,06 (dd, *J*<sub>HH</sub> = 8,5, 2,7 Hz, 2H), 7,62 (d, *J*<sub>HH</sub> = 8,5 Hz, 2H), 3,64-3,53 (m, 2H), 1,99-1,71 (m, 6H), 1,61-1,47 (m, 2H), 1,16 (s, 18H); RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 159,8 (CH), 148,9 (C), 140,8 (C), 138,5 (CH), 131,9 (C), 130,5 (CH), 124,8 (CH), 72,5 (CH), 58,4 (C), 31,8 (CH<sub>2</sub>), 29,0 (CH<sub>3</sub>), 24,7 (CH<sub>2</sub>).

(*R,R*)-RuCl<sub>2</sub>(**XXXV**)

RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 8,50 (s, 2H), 7,47-7,32 (m, 2H), 7,10-6,97 (m, 2H), 6,86-6,68 (m, 2H), 3,96-3,74 (m, 2H), 3,09 (s, 12H), 2,77-2,57 (m, 2H), 2,07-1,76 (m, 4H), 1,38 (s, 18H); RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 159,1 (CH), 151,5 (C), 137,8 (CH), 126,5 (C), 120,1 (CH), 111,8 (CH), 70,9 (CH), 55,3 (C), 40,3 (CH<sub>3</sub>), 31,6 (CH<sub>2</sub>), 29,4 (CH<sub>3</sub>), 25,1 (CH<sub>2</sub>).

(*R,R*)-RuCl<sub>2</sub>(**XXXVI**)

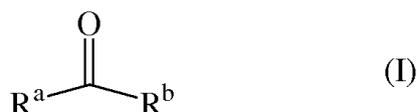
RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 8,86 (s, 1H), 8,67 (s, 1H), 7,83-7,69 (m, 2H), 7,69-7,50 (m, 6H), 4,56-4,40 (m, 1H), 4,28-3,93 (m, 2H), 1,68 (s, 3H), 1,37 (s, 18H); RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 162,8 (CH), 138,8 (C), 138,7 (C), 137,6 (CH), 137,5 (CH), 136,4 (CH), 135,8 (CH), 132,4 (CH), 132,3 (CH), 130,9 (CH), 130,7 (CH), 130,0 (CH), 129,9 (CH), 129,0 (CH), 128,8 (CH), 125,6 (C), 125,1 (C), 71,9 (CH<sub>2</sub>), 56,2 (C), 29,1 (CH<sub>3</sub>), 29,1 (CH<sub>3</sub>).

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la reducción por hidrogenación, usando H<sub>2</sub> molecular, de un sustrato C<sub>3</sub>-C<sub>70</sub> que contiene uno, dos o tres grupos funcionales cetonas y/o aldehídos dentro del alcohol correspondiente, **caracterizado porque** se lleva a cabo en presencia de al menos una base y al menos un catalizador o pre-catalizador en forma de un complejo de rutenio C<sub>8</sub>-C<sub>56</sub> que comprende en la esfera de coordinación un ligando tetradentado (L4) que coordina el rutenio con:

- dos átomos de nitrógeno, cada uno en forma de una amina primaria o secundaria o los grupos funcionales N-alquil-imina y
- dos átomos de azufre, cada uno en la forma de grupos funcionales tioéter.

2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el sustrato es un compuesto C<sub>3</sub>-30 de fórmula

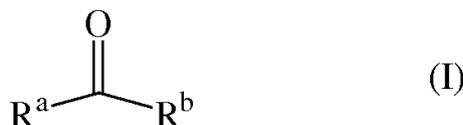


en la que R<sup>a</sup> representa un átomo de hidrógeno o un grupo R<sup>b</sup>; y

R<sup>b</sup> representa un grupo hidrocarburo C<sub>1</sub>-C<sub>29</sub> opcionalmente sustituido y que comprende opcionalmente uno o dos grupos carbonilo, un grupo hidrocarburo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> sustituido con un heterociclo C<sub>3-8</sub> que comprende uno o dos átomos seleccionados entre azufre, nitrógeno u oxígeno, o un heterociclo C<sub>3-8</sub> que comprende uno o dos átomos seleccionados entre azufre, nitrógeno u oxígeno opcionalmente sustituido con uno o dos grupos hidrocarburo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>;

R<sup>a</sup> y R<sup>b</sup> se unen entre sí y forman un grupo hidrocarburo saturado o insaturado C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>, preferentemente C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>, opcionalmente sustituido y que comprende opcionalmente uno o dos grupos carbonilo.

3. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el sustrato es un compuesto C<sub>3</sub>-30 de fórmula



en la que R<sup>a</sup> representa un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo C<sub>1</sub>-C<sub>28</sub>, opcionalmente sustituido; y

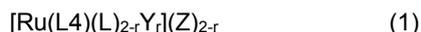
R<sup>b</sup> representa un grupo hidrocarburo C<sub>1</sub>-C<sub>29</sub>, opcionalmente sustituido y que comprende opcionalmente uno o dos grupos carbonilo; o representa un heterociclo C<sub>3-8</sub> que comprende uno o dos átomos seleccionados entre azufre, nitrógeno u oxígeno;

R<sup>a</sup> y R<sup>b</sup> se unen entre sí y forman un grupo hidrocarburo saturado o insaturado C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>, preferentemente C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>, opcionalmente sustituido y que comprende opcionalmente uno o dos grupos carbonilo;

y los sustituyentes opcionales de R<sup>a</sup> y R<sup>b</sup> son uno, dos o tres grupos halógeno, OR<sup>c</sup>, NR<sup>c</sup>, SR<sup>c</sup>, en los que R<sup>c</sup> es un átomo de hidrógeno, un grupo halogenado C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> o un grupo alquilo o alquenilo cíclico, lineal o ramificado C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, preferentemente un grupo alquilo o alquenilo lineal o ramificado C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>.

4. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la base es un alcóxido C<sub>1-8</sub>, un hidróxido de metal alcalino o alcalinotérreo o un hidruro orgánico.

5. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** dicho complejo de rutenio es de fórmula



en la que r representa 0, 1 o 2;

L4 representa un ligando tetradentado C<sub>10-40</sub> que coordina el metal Ru con:

- dos átomos de nitrógeno, cada uno en forma de una amina primaria o secundaria o los grupos funcionales N alquil-imina, y
- dos átomos de azufre, cada uno en forma de los grupos funcionales tioéter; y

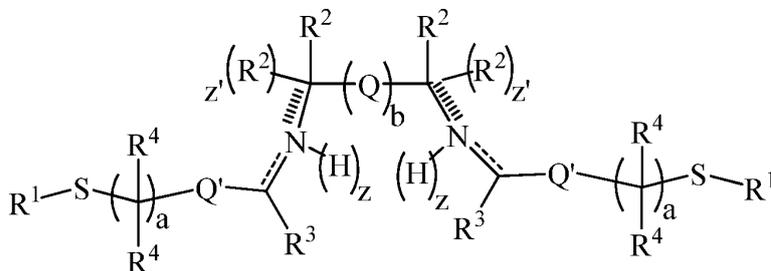
cada L representa, simultánea o independientemente, un ligando monodentado neutro C<sub>1</sub>-C<sub>26</sub>;

cada Y representa, simultánea o independientemente, un átomo de halógeno, un átomo de hidrógeno, un grupo BH<sub>4</sub>, un grupo hidroxilo, un grupo alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> o un grupo alilo C<sub>3</sub>-C<sub>15</sub>;

cada Z representa, simultánea o independientemente, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, SbCl<sub>6</sub><sup>-</sup>, AsCl<sub>6</sub><sup>-</sup>, SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>, AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>, un R<sup>d</sup>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> en el que R<sup>d</sup> es un átomo de cloro o de flúor o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, arilo, fluoroalquilo o fluoroarilo,

o un  $BR^e_4$  en el que  $R^e$  es un grupo fenilo opcionalmente sustituido con uno a cinco grupos, tales como átomos de haluro y/o los grupos metilo y/o  $CF_3$ .

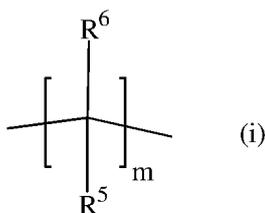
6. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado porque** el ligando L4 es de fórmula



(A)

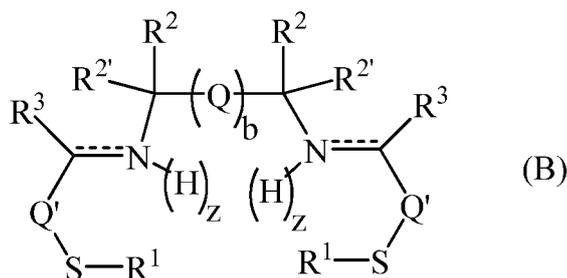
- 5 en la que a es 0 o 1, b es 0 o 1;  
 cada z y z' es 1, en cuyo caso todas las líneas punteadas y sombreadas representan un enlace simple; o z' es 1  
 y z es 0, en cuyo caso todas las líneas sombreadas representan un enlace sencillo y todas las líneas  
 discontinuas representan un doble enlace; o z' es 0 y z es 1, en cuyo caso todas las líneas discontinuas  
 representan un enlace sencillo, y todas las líneas sombreadas representan un doble enlace; y  
 10 cada R<sup>1</sup> representa un grupo alquilo o alquenilo C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub>, lineal, ramificado o cíclico, opcionalmente sustituido o  
 un grupo aromático C<sub>6-10</sub> opcionalmente sustituido; y  
 cada R<sup>2</sup> representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o alquenilo C<sub>1-10</sub> opcionalmente sustituido o un  
 grupo aromático C<sub>6-10</sub> opcionalmente sustituido; dos R<sup>2</sup> adyacentes, tomados conjuntamente, pueden formar un  
 ciclo saturado o insaturado que contiene 5 a 12 átomos y que incluye los átomos a los cuales se unen dichos R<sup>2</sup>,  
 15 y estando opcionalmente sustituidos;  
 cada R<sup>3</sup> representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo o alquenilo C<sub>1-10</sub> opcionalmente sustituido o un  
 grupo aromático C<sub>6-10</sub> opcionalmente sustituido;  
 cada R<sup>4</sup> representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o alquenilo C<sub>1-10</sub> opcionalmente sustituido o un  
 grupo aromático C<sub>6-10</sub> opcionalmente sustituido;  
 20 cada Q' representa un metallocenodiilo C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub>, un difen-2,2'-ilo, un 1,1'-binaftalen-2,2'-diilo, un bencen-1,2-diilo,  
 un grupo naftalendiilo opcionalmente sustituido; y  
 Q representa un grupo Q' o

un grupo de fórmula



- 25 en la que m es 1 o 2 y  
 cada R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> representan, simultánea o independientemente, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o  
 alquenilo C<sub>1-10</sub> opcionalmente sustituido, un grupo aromático C<sub>6-10</sub> opcionalmente sustituido; dos grupos R<sup>6</sup> y/o R<sup>5</sup>  
 distintos, tomados conjuntamente, pueden formar un anillo saturado, insaturado o aromático C<sub>3-8</sub>, o incluso hasta  
 C<sub>10</sub>, opcionalmente sustituido, incluyendo los átomos a los cuales están unidos dichos grupos R<sup>6</sup> y/o R<sup>5</sup>,  
 30 y los sustituyentes opcionales de dichos R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> o Q' son uno, dos, tres o cuatro grupos  
 seleccionados entre i) átomo de halógeno, ii) cicloalquilo o cicloalquenilo C<sub>5-12</sub>, iii) alcoxi, alquilo, alquenilo C<sub>1-10</sub>,  
 polialquilenglicoles o halo- o perhalo-hidrocarburo, iv) un grupo bencilo o un grupo fenilo o indanilo condensado o  
 no condensado, estando dicho grupo opcionalmente sustituido con uno, dos o tres grupos halógeno, alquilo C<sub>1-8</sub>,  
 alcoxi, o halo- o perhalo-hidrocarburo y dicho grupo Q' también puede estar sustituido con uno o dos amino, nitro  
 35 o sulfonato o por uno o dos grupos de fórmula O-(CR<sup>8</sup>)<sub>n</sub>-O u O-(CR<sup>8</sup>)<sub>n</sub>-NR<sup>7</sup>, en las que n es 1 o 2 y siendo R<sup>8</sup>  
 un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C<sub>1-4</sub>.

7. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado porque** el ligando L4 es de fórmula



en la que b es 0 o 1;

cada z es 1, en cuyo caso todas las líneas discontinuas representan un enlace sencillo; o z es 0, en cuyo caso todas las líneas discontinuas representan un doble enlace; y

cada R<sup>1</sup> representa, un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub> opcionalmente sustituido o un grupo aromático C<sub>6-10</sub> opcionalmente sustituido; y

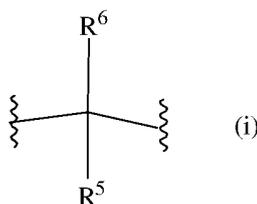
cada R<sup>2</sup> o R<sup>2'</sup> representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o alquenilo C<sub>1-6</sub> opcionalmente sustituido o un grupo aromático C<sub>6-10</sub> opcionalmente sustituido; dos grupos R<sup>2</sup>, o R<sup>2</sup> y R<sup>2'</sup> adyacentes, tomados conjuntamente, pueden formar un ciclo saturado o insaturado que contiene 5 a 6 átomos y que incluye los átomos a los cuales se unen dichos R<sup>2</sup> o el R<sup>2'</sup>, y estando opcionalmente sustituidos;

cada R<sup>3</sup> representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C<sub>1-6</sub> opcionalmente sustituido;

cada Q' representa 2,2'-difenilo, un grupo 1,1'-binaftalen-2,2'-diilo, un bencen-1,2-diilo, un naftalen-1,2-diilo o un naftalen-2,3-diilo, opcionalmente sustituidos; y

Q representa un grupo Q' o

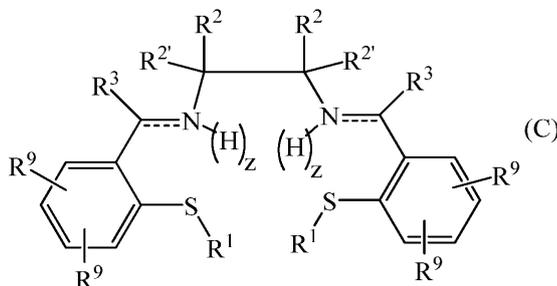
un grupo de fórmula



en la que R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> representan, simultánea o independientemente, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o alquenilo C<sub>1-6</sub> opcionalmente sustituido, o un grupo fenilo opcionalmente sustituido; dos grupos R<sup>6</sup> y/o R<sup>5</sup> distintos, tomados conjuntamente, pueden formar un anillo saturado o insaturado C<sub>3-6</sub> opcionalmente sustituido, incluyendo los átomos a los cuales se unen dichos grupos R<sup>6</sup> y/o R<sup>5</sup>,

y los sustituyentes opcionales de dichos R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>2'</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> o Q', en la fórmula (B), son uno, dos o tres grupos seleccionados entre i) un átomo de halógeno, ii) un cicloalquilo o cicloalquenilo C<sub>5-6</sub>, iii) un grupo alcoxi, alquilo o perhalo-hidrocarburo C<sub>1-6</sub>, iv) un grupo bencilo o un grupo fenilo o indanilo condensado o no condensado, estando dicho grupo opcionalmente sustituido con uno, dos o tres grupos halógeno, alcoxi o alquilo C<sub>1-4</sub>.

8. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado porque** el ligando L4 es de fórmula



en la que cada z es 1, en cuyo caso todas las líneas discontinuas representan un enlace sencillo; o z es 0, en cuyo caso todas las líneas discontinuas representan un doble enlace; y

cada R<sup>1</sup> representa, un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub> opcionalmente sustituido o un grupo aromático C<sub>6-10</sub> opcionalmente sustituido; y

cada R<sup>2</sup> o R<sup>2'</sup> representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o alquenilo C<sub>1-6</sub> opcionalmente sustituido o un grupo fenilo C<sub>6-10</sub> opcionalmente sustituido; dos grupos R<sup>2</sup> adyacentes, o R<sup>2</sup> y R<sup>2'</sup>, tomados conjuntamente, pueden formar un ciclo saturado o insaturado que contiene 5 a 6 átomos y que incluyen los átomos a los cuales se unen dichos R<sup>2</sup> o R<sup>2'</sup>, y estando opcionalmente sustituidos; cada R<sup>3</sup> representa un átomo de hidrógeno o un

- grupo alquilo C<sub>1-6</sub> opcionalmente sustituido; y  
 cada R<sup>9</sup> representa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, tales como Cl o F, un grupo alcoxi, alquilo o perhalo-hidrocarburo C<sub>1-6</sub>, o un grupo bencilo o fenilo opcionalmente sustituido; o dos R<sup>9</sup> adyacentes, unidos al mismo anillo de benceno, tomados conjuntamente, representan un grupo fenilo o indanilo condensado, estando dicho grupo opcionalmente sustituido con uno, dos o tres grupos halógeno, alquilo o alcoxi C<sub>1-4</sub>,  
 5 y los sustituyentes opcionales de dichos R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>2'</sup>, R<sup>3</sup> o R<sup>9</sup>, en la fórmula (C), son uno o dos grupos seleccionados entre i) un átomo de halógeno, ii) alcoxi, alquilo o perhalo-hidrocarburo C<sub>1-6</sub>.
9. Un ligando de fórmula (A), como se define en la reivindicación 6, o de fórmula (B), como se define en la reivindicación 7, o de fórmula (C), como se define en la reivindicación 8, en el que ambas líneas discontinuas representan cada una un enlace sencillo y b es 0 y con la condición de que los ligandos N,N'-bis(2-(hexiltio)bencil)etan-1,2-diamina, N-(2-(benciltio)bencil)-N'-(2-(terc-butiltio)bencil)etan-1,2-diamina y N,N'-bis(2-(terc-butiltio)bencil)etan-1,2-diamina se excluyan.  
 10
10. Un complejo de rutenio de fórmula (1), como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8, con la condición de que los complejos N,N'-bis(2-(terc-butiltio-κS)benciliden)-1,2-etandiamino-κN,κN')diclororutenio(II), (N,N'-bis(2-(terc-butiltio-κS)benciliden)-1,2-ciclohexildiamino-κN,κN')diclororutenio(II), N,N'-bis(2-(terc-butiltio-κS)benciliden)-1,3-propandiamino-κN,κN')diclororutenio(II) y N,N'-bis(2-(terc-butiltio-κS)benciliden)-1,2-propandiamino-κN,κN')dicloro-rutenio(II) se excluyan.  
 15